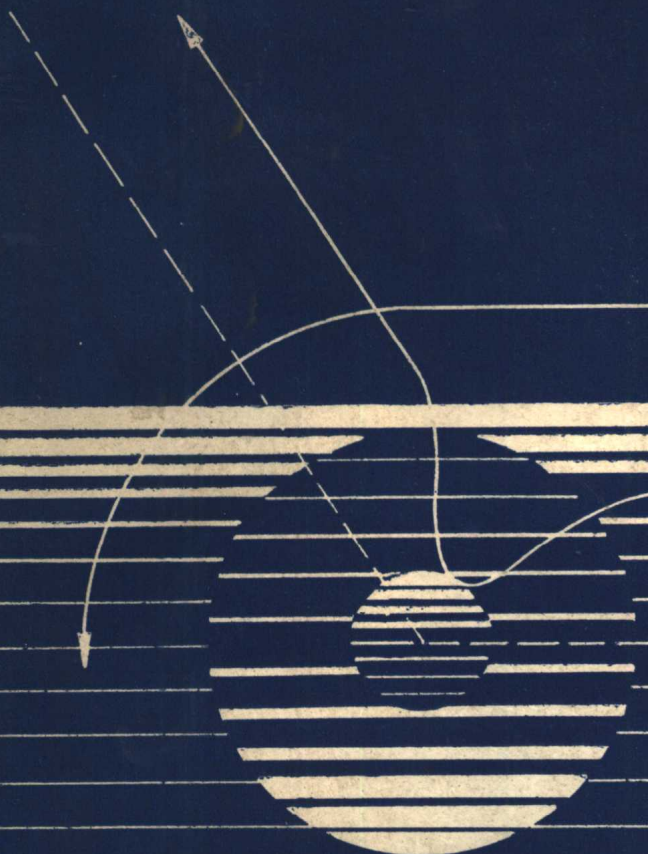
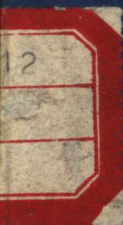




基元反应动力学

(日) 笛野高之 著

谭辉玲 罗渝然 林培琰 译编



重庆大学出版社

基元反应动力学

谭辉玲

罗渝然 译编

林培琰

江苏工业学院图书馆
藏书章

重 庆 大 学 出 版 社

内 容 提 要

本书除全文翻译(日)笛野高之著“化学反应論”之外,还在部分章节进行了增编,全部单位采用国际SI制。每章有习题和答案,附录中增编了 $H+H_2$ 反应轨线计算的源程序和结果。主要介绍基元反应概念和反应速率测定的近代方法,较系统地介绍了几种近代理论:碰撞理论、过渡态理论、势能面和经典轨线法、单分子反应理论、振动跃迁和非平衡反应速率以及液相反反应动力学等。还增编了快速反应、微观反应动力学、过渡态理论进展、London方程推导和经典轨线计算等。

本书适合于化学专业和应用化学专业本科高年级学生作教材或参考书,适合物理化学专业中化学反应动力学研究方向的硕士生作教材或参考书,也是一般化学工作者值得一读的参考书。

基元反应动力学

谭辉玲 罗渝然 林培琰 编译
责任编辑 宗联枝 陈晓阳

*

重庆大学出版社出版发行
新华书店经销
重庆新华印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 12.5 字数: 312千
1989年1月第一版 1989年1月第一次印刷
印数: 1—2800

标准书号: ISBN 7-5624-0184-5 定价: 2.52
O·26(课)

序

近20多年，发达国家的化学家已越来越多运用微观的和推理的方法剖析化学反应，开发新的化学反应体系，并用于激光、燃烧爆炸、催化、材料、能源、空间科学、环境化学等重要领域。

十分可喜的是，近年来国内希望学习这方面知识的青年逐渐增多。鉴于目前缺少中文版相应层次的有关书籍，谭辉玲教授翻译了笛野高之写的教材“化学反应论”。在日文原著中著者力求做到概念准确，叙述清晰，重点介绍基元反应实验和理论两方面的知识，并附有习题和答案，很适合已学过物理化学课程的高年级大学生和研究生进修。中译本还增编了近年的新知识和进展，这有利于青年开阔视野。

罗渝然

1985年于中国科技大学

译 编 说 明

现代反应动力学已深入到了分子层次。依据现代化学反应动力学的观点, 化学反应分为三大类: 总包反应、基元反应和态-态反应。研究这些反应的相应动力学是: 宏观化学动力学、基元反应动力学和微观反应动力学(着重研究分子反应动态过程的则是分子反应动态学)等。

本书翻译部分译自日本朝倉書店出版的朝倉化学講座13——大阪大学教授工学博士笛野高之著“化学反応論”(1978)。另增编了快速反应、研究微观反应的实验方法、反应力学补充和过渡态理论进展等。鉴于主要介绍的是基元反应动力学及其应用, 故取名为“基元反应动力学”。

本书的第四到七章已在重庆大学应用化学系本科生和硕士研究生中使用过数届, 还在南京航空学院等高等院校使用过。和近年来国内已出版的化学动力学和反应动力学之类的书相比, 它的特点是重在普及性提高上, 而且主要是阐述基元反应速率理论及其应用。用的是微观反应动力学的观点和方法, 落脚在基元反应, 推理详尽清楚, 还列举了比较丰富的动力学数据, 数学处理又不过于深奥。每章末都有习题, 书末有习题答案和难题的提示。很切合目前我国化学界广大读者的一般水平和需要。笛野高之教授热情地支持译编者把他的著作介绍给广大中国读者, 同意译编出版, 并寄来了他的新著。借此机会对笛野高之教授表示衷心感谢。另外考虑到近年反应动力学理论和实验技术都发展迅速, 为尽可能跟上时代步伐, 特请中国科技大学罗渝然副教授和林培琰副教授参加编写了部分内容。书中注“*”或“**”的内容属增编。翻译部分, 全部由谭辉玲完成。

原著中的单位全部换为了SI制。考虑到目前一般尚不习惯SI制, 故本书对某些量采用原著的量乘以换算系数变为SI制单位的办法, 以便既照顾一般人的目前习惯, 又满足SI制的规定。比如, 压力 $p = 10^{-3} \times 101325 \text{ Pa}$, 是表示该气压是 10^{-3} 大气压, $10^{-3} \times 101325 \text{ Pa}$ 之意。 $5 \times 4.184 \text{ kJ}$ 则表示 5 kcal 、 $5 \times 4.184 \text{ kJ}$ 之意。

本书第一到第三章介绍基础内容, 第四到七章介绍四种基元反应速率理论: 碰撞理论、计算反应动力学、过渡态理论和单分子反应理论。第八章从化学反应微观机理出发, 运用振动态跃迁和非平衡动力学基本概念阐述基元反应速率理论, 从而形成了一套比较完整的基元反应速率理论体系。第九章是理论在液相反应的应用。需教学时间约60学时。书末附有增编的反应轨迹计算结果和完整的计算机源程序。

重庆大学应用化学系学术委员会对本书出版给予了很大支持, 原物理化学教研室主任谢上芬教授对书稿曾多次审核和提出意见, 唐代朴副教授也给予了支持, 谢积荣同志抽业余时间为本书绘图, 在此一并深表感谢!

主译编者 谭辉玲

1988. 1. 13 于重庆大学

目 录

第一章 化学反应速率 (1)

§1 反应速率方程 (1)

1.1 速率定义 (1)

1.2 速率方程的积分形式 (2)

1.3 反应级数的决定 (4)

§2 可逆反应 (5)

2.1 可逆一级反应 (5)

2.2 一级·二级可逆反应 (6)

2.3 可逆二级反应 (7)

§3 复杂反应 (8)

3.1 连串反应 (8)

3.2 平行反应 (9)

3.3 准平衡反应 (10)

3.4 一级反应网络 (11)

习题 (13)

第二章 反应速率测定 (15)

§4 一般速率测定法 (15)

4.1 反应物的活化 (15)

4.2 测定方法 (16)

4.3 反应容器 (17)

§5 快速反应 (18)

5.1 化学弛豫法 (18)

5.2 闪光光谱法 (22)

5.3 激波法 (22)

习题 (25)

§5* 快速反应补充 (26)

§5** 研究微观反应机理的实验方法 (33)

第三章 速率常数和反应机理 (41)

§6 速率常数和温度的关系 (41)

6.1 Arrhenius公式 (41)

6.2 活化能 (41)

§7 反应机理 (42)

7.1 不饱和醚水解 (42)

7.2 H_2 和 Br_2 反应 (43)

7.3 H_2 和 I_2 反应 (45)

7.4 $BrCN$ 热分解 (45)

§8 基元反应速率 (47)

8.1 基元反应分类 (47)

8.2 气相基元反应的速率常数 (47)

习题 (51)

第四章 碰撞理论 (53)

§9 粒子间的碰撞 (53)

9.1 运动方程式 (53)

9.2 斜碰撞轨迹 (55)

§10 平动速度的分布 (56)

10.1 速度分布规律 (56)

10.2 相对平动速度 (58)

§11 扩散控制反应 (59)

11.1 自由基重合反应 (59)

11.2 离子-分子反应 (61)

11.3 碰撞络合体 (61)

§12 反应性碰撞反应 (62)

12.1 简单碰撞理论 (62)

12.2 经典碰撞理论 (64)

习题 (67)

第五章 计算反应动力学(势能面与经典 轨线法) (69)

§13 反应体系的势能 (69)

13.1 势能面 (69)

13.2 势能面的量子力学计算 (70)

13.3 势能剖面图的纯经验计算 (76)

13.4* London方程推证(概要) (78)

§14 Monte Carlo算法 (80)

14.1 Monte Carlo法 (80)

14.2 $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ 反应的Monte Carlo计算结果 (81)

14.3* 经典反应轨迹计算及程序 (83)

14.4* 微观速率常数到宏观速率常数 (86)

习题 (87)

第六章 过渡态理论(88)

§15 理论要点(88)

15.1 活化络合物(88)

15.2 反应速率常数(89)

15.3 通过系数(90)

§16 各种基元反应的应用(91)

16.1 单分子反应(91)

16.2 双分子反应(92)

16.3 双分子重合反应(94)

16.4 三分子反应(96)

§17 速率常数的热力学表示(97)

17.1 热力学处理(97)

17.2 活化熵(99)

习题(101)

§17* 过渡态理论进展(102)

第七章 单分子反应理论(115)

§18 单分子反应机理(115)

18.1 Lindemann机理(115)

18.2 微观机理(116)

§19 RRK理论(117)

19.1 振动能分布函数(117)

19.2 自发反应速率常数(119)

19.3 失活速率常数(120)

19.4 单分子反应速率(120)

§20 RRKM理论(121)

20.1 单分子反应模型(121)

20.2 理论式推导(122)

20.3 状态总数 $G_n(\epsilon^*)$ 计算(124)

20.4 高压极限(125)

20.5 理论和实验值比较(126)

习题(126)

第八章 振动跃迁和非平衡反应速率(128)

§21 振动跃迁(128)

21.1 几率过程(保守系)(128)

21.2 振动弛豫(131)

§22 分子碰撞波动力学(133)

22.1 平动能的非弹性散射(133)

22.2 振动跃迁微扰计算(135)

22.3 振动跃迁几率(139)

§23 双分子离解反应模型(141)

§24 双原子分子的热离解(143)

24.1 双原子分子离解的特征(143)

24.2 随机过程(反应体系)(144)

24.3 在离解区域的振动能转移(148)

24.4 扩散理论(150)

§25 原子重合反应(151)

25.1 原子重合反应的特征(151)

25.2 反应机理(153)

25.3 细致平衡原理(156)

习题(156)

第九章 液相反应(158)

§26 碰撞理论(158)

26.1 双分子反应(158)

26.2 离子的扩散会合(159)

§27 过渡态理论(160)

27.1 液相准平衡(160)

27.2 单分子反应(161)

27.3 中性分子间的反应(161)

27.4 离子间反应(163)

27.5 离子和极性分子反应(165)

§28 强电解质溶液(165)

28.1 离子氛(Debye-Hückel理论)(185)

28.2 活度系数(166)

28.3 离子反应的中性盐效应(167)

§29 均相催化反应(168)

29.1 酸-碱催化反应(168)

29.2 酶催化反应(170)

§30 直线自由能关系(171)

30.1 Brønsted催化剂规则(171)

30.2 取代基效应(Hammett规则)(172)

30.3 溶剂效应(173)

习题(174)

原著参考书(略)(175)

原著习题答案(176)

附录(181)

A. 物理常数

B. 能量换算表

C. 常用计算因子

D. 积分公式

E. $H_2 + H$ 交换反应经典轨迹计算FORTR-

AN程序及结果

第一章 化学反应速率

研究化学反应速率有两种观点。一种是从宏观上把反应物质作为时间的函数考察经过什么中间物,有怎样的浓度变化;另一种是从微观上把反应分子结构作为时间或反应坐标的函数,以弄清反应体系整体的宏观行为。两者相互关联,前者是后者的出发点,后者是前者的基础。

本章是从宏观上研究反应速率(浓度随时间的变化)。

§1 反应速率方程

1.1 速率定义

一般是以反应物或产物的浓度对时间的导数定义反应速率。如反应



反应物A和B的消失速率分别是 $-d[A]/dt$ 和 $-d[B]/dt$,产物C和D的生成速率分别是 $d[C]/dt$ 和 $d[D]/dt$ 。不过,从化学计量关系看它们是互成比例的,即: $\alpha:\beta:\gamma:\delta$ 。所以尽管是同一反应,若用不同物质表示会得到不同的速率,这就容易引起混乱。假如这样定义反应速率 R 便可以消除这种混乱:

$$R = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad (1.2)$$

这是用每单位时间反应发生的次数作为反应速率。浓度和时间单位可任选, R 的单位相应决定。比如,以 $M(= \text{mol dm}^{-3})$ 为浓度单位, s (秒)为时间单位,若得到 $R = 100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$,意思是单位体积(dm^3)中每单位时间(s)将发生的反应次数是Avogadro数($N^0 = 6.0225 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)的100倍。如后所述,化学动力学中主要用 molecule dm^{-3} 浓度单位,这时 R 就表示每单位时间单位体积中发生 R 次反应。

根据实验,反应速率一般是和各反应物浓度的幂成正比,如反应(1.1)是

$$R = k[A]^{n_A}[B]^{n_B} \quad (1.3)$$

比例常数 k 叫速率常数(rate constant),指数 n_A 、 n_B 分别叫A和B的反应级数(reaction order)。 $n_A + n_B$ 是总反应级数,但习惯上叫做反应级数。

这里需注意两点。一是给定反应式后速率常数才有意义,比如反应



已知它的反应级数为2。结合(1.2)和(1.3)得到相应反应速率方程(rate equation)

$$R = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{HI}]^2 \quad (1.5)$$

可是若如下表示反应



速率方程(反应速率方程以后简称为速率方程)则是

$$R' = -\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k'[\text{HI}]^2 \quad (1.7)$$

比较(1.5)和(1.7), 有关系: $2k = k'$ 。但并没有矛盾, 都是正确的。这个例子说明速率常数会随反应式表示方法而异。不过, 不管怎样, 速率常数总是表示反应物为单位浓度时每单位时间单位体积中发生的反应次数(用mol单位时是Avogadro数为单位的次数)。这样定义的速率常数常称为比速率常数(specific rate constant), 本书自始至终用比速率常数作为速率常数。

要注意的第二点: 反应级数完全是由实验决定的, 并非由反应式直接预测。就是说, (1.3)的 n_A 和 n_B 不一定和(1.1)的 α 和 β 一致。如前述HI反应无论写作(1.4)或(1.6), 根据实验它的反应速率对于[HI]都是二级。又如下面反应



已知它的速率不能表为

$$R = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2] \quad (1.9)$$

另外还有非整数的反应级数, 在§7将作详细介绍。

1.2 速率方程的积分形式

用对时间 t 积分速率方程得到的积分式表示反应物或产物浓度随时间的变化。下面对几类有代表性的反应导出积分公式。

1.2.1 一级反应(first-order reaction)



A的浓度记作 A , 速率方程是

$$-\frac{dA}{dt} = kA \quad (1.11)$$

设 $t = 0$ 时 $A = A_0$, 积分公式为

$$\ln \frac{A_0}{A} = kt \quad (1.12)$$

因而, $\ln A$ 对 t 作图得一直线, 截距为 $\ln A_0$, 斜率为 $-k$ (图1)。 k 叫一级速率常数, 单位是(时间) $^{-1}$, 如: s^{-1} 。

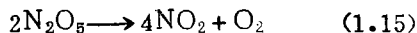
(1.12)也可表为

$$A = A_0 e^{-kt} \quad (1.13)$$

就是说, A 随时间按指数函数衰减, 这是一级反应特有的性质。再由于 A 和 B 浓度之和是常数, 所以 B 的浓度按下式随时间而增大,

$$B = A_0(1 - e^{-kt}) \quad (1.14)$$

下面举五氧化二氮的气相分解反应作为一级反应的例子,



压力范围: $10^{-3} \sim 10 (\times 101325) \text{ Pa}$, 温度范围: $273 \sim 573 \text{ K}$, 这时反应完全是一级, 在 328 K , $k = 7.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

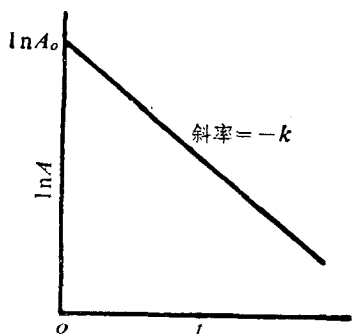


图1 一级反应

$$(-dA/dt = kA)$$

另外，一级反应速率方程(1.11)还可以写成：

$$-\frac{dA}{A} = k dt \quad (1.16)$$

它表示：反应物A随反应消失的比率 $-dA/A$ (即一个A分子随反应消失的几率)和时间幅度 dt 成正比，其比例常数即几率密度(probability density)就是 k 这个常数。也就是说，可以把一级反应看作是含时间的一种随机过程(stochastic process)。第八章将详述以此观点为基础的动力学。

1.2.2 二级反应(Second-order reaction)



速率方程是

$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = kAB \quad (1.18)$$

k 叫二级速率常数。若用A浓度减少量 x 作变数，

$$A = A_0 - x, \quad B = B_0 - x \quad (1.19)$$

式(1.18)为

$$\frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)(B_0 - x) \quad (1.20)$$

设 $t=0$ 时 $x=0$ ，分下面两种情况进行积分。

(i) $A_0 = B_0$ 时

$$\frac{1}{A_0 - x} - \frac{1}{A_0} = kt \quad (1.21)$$

(ii) $A_0 \neq B_0$ 时，

$$\frac{1}{A_0 - B_0} \ln \frac{B_0(A_0 - x)}{A_0(B_0 - x)} = kt \quad (1.22)$$

所以， $1/A$ 和 $\ln(A/B)$ 分别对 t 作图应该得到直线(图2)，斜率分别是 k 和 $(A_0 - B_0)k$ 。 k 的单位是(浓度) $^{-1}$ (时间) $^{-1}$ ，如： $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

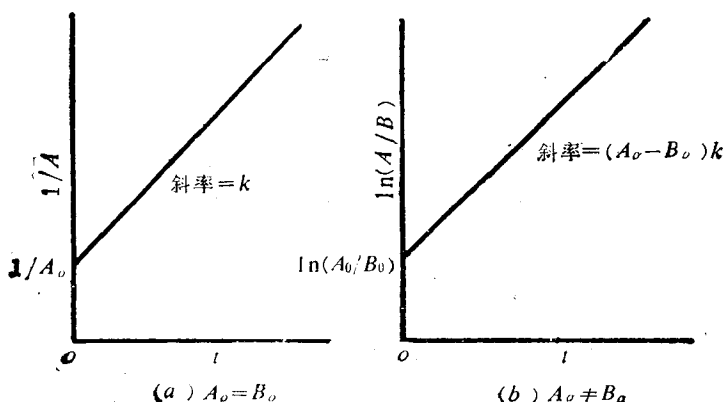
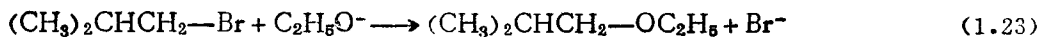


图2 二级反应

$$(-dA/dt = -dB/dt = kAB)$$

二级反应中有代表性的例子有溴异丁烷和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 在乙醇中的反应



在368K, 二级速率常数 $k = 5.5 \times 10^{-3} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ 。

1.2.3 三级反应 (third-order reaction)



和



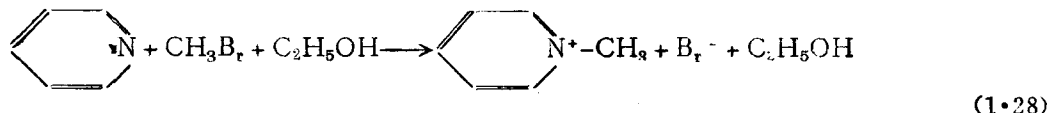
(1.24) 和 (1.25) 的速率方程的积分形式分别如下,

$$\frac{1}{B_0 - C_0} \ln \frac{A}{A_0} + \frac{1}{C_0 - A_0} \ln \frac{B}{B_0} + \frac{1}{A_0 - B_0} \ln \frac{C}{C_0} = (A_0 - B_0)(B_0 - C_0)(C_0 - A_0)kt \quad (1.26)$$

$(A_0 \neq B_0 \neq C_0)$

$$\frac{1}{2B_0 - A_0} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right) + \frac{1}{(2B_0 - A_0)^2} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B} = kt \quad (A_0 \neq 2B_0) \quad (1.27)$$

和一级、二级反应相比三级反应的例子不多。(1.24) 的例子有反应



作为(1.25)的例子, 下面反应是有代表性的,



速率常数单位, 可以是 $\text{mol}^{-2} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ 。

1.2.4 n级反应 (nth-order reaction)

这里把级数未知的反应叫做n级反应, n可以是0或者分数。

只有一种反应物 ($n \neq 1$) 的n级反应速率方程是

$$-\frac{dA}{dt} = kA^n \quad (1.30)$$

积分,

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(A_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{A_0^{n-1}} \right] = kt \quad (1.31)$$

在0级反应,

$$x = kt \quad (1.32)$$

这时反应速率是常数, 和反应物浓度无关。

1.3 反应级数的决定

1.3.1 积分法

该法是用速率方程的积分形式据实验资料考察像图1或图2那样的直线关系是否成立。如果能得到如图1的 $\ln A \sim t$ 直线关系, 那么该反应便是一级反应。

1.3.2 半衰期法

反应物浓度随反应进行降到初始浓度一半时所经历的时间叫半衰期 (half life), 记作 $t_{1/2}$ 。

据(1.12)一级反应的半衰期是

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k \quad (1.33)$$

二级反应 ($A_0 = B_0$),

$$t_{1/2} = \frac{1}{kA_0} \quad (1.34)$$

就是说, 如果改变初浓度 A_0 测定 $t_{1/2}$, $t_{1/2}$ 和 A_0 无关时是一级反应, 和 A_0 反比则是二级反应。一般用速率方程(1.30)表示的 n 级反应($n \neq 1$)有

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)A_0^{n-1}} \quad (1.35)$$

这时, $t_{1/2}$ 和 A_0^{n-1} 反比。

1.3.3 初速率法

$t \rightarrow 0$ 的极限反应速率叫初速率(initial rate)。比如对于 A 的 n 级反应, 根据测定反应刚开始不久的微小时间间隔 Δt 内 A 的反应消耗量 x 可以得到初速率 R_0 ,

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} \approx R_0 = kA_0^n \quad (1.36)$$

取对数

$$\log R_0 = \log k + n \log A_0 \quad (1.37)$$

所以用 $\log R_0$ 对 $\log A_0$ 作图其直线斜率将等于 n (图3)。根据该法可以决定得不到速率方程积分形式的那种复杂反应的级数和速率方程式。即使可逆反应, 由于逆反应不影响 R_0 , 正反应级数也容易确定。可是由于所得到的 n 难免有实验误差, 因此必须慎重考虑在实验误差范围内反应的 n 值该是整数还是分数。

1.3.4 分离法

用下式表示反应速率时,

$$R = k A^n B^{n_B} C^{n_C} \dots \quad (1.38)$$

如果 B 、 C 大大高于 A , A 虽随反应明显地减少, 但 B 、 C 可看作没有变化, 设

$$k'_A = k B^{n_B} C^{n_C} \dots \quad (1.39)$$

因

$$R = k'_A A^n \quad (1.40)$$

所以用该法可以决定 A 的指数 n_A , k' 叫做准 n_A 级速率常数。类似地可以求 n_B , 进而决定 n_C 。

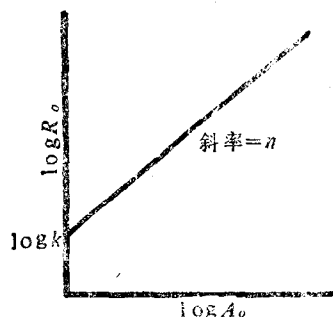


图3 初速率法决定反应级数

§2 可逆反应

2.1 可逆一级反应

所谓可逆反应(reversible reaction)是指反应过程中逆反应的作用不能忽视的反应。它的最简单例子是可逆一级反应:



正向(forward)及逆向(backward)反应的一级速率常数分别设为 k_1 和 k_{-1} 。 A 、 B 的初浓度设为 A_0 、 B_0 , 在时间 t 内 A 仅变化了 x 转为 B , 则速率方程为

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_0 - x) - k_{-1}(B_0 + x) = (k_1 + k_{-1})(m - x) \quad (2.2)$$

$$\text{式中 } m = (k_{-1}A_0 - k_1B_0)/(k_1 + k_{-1}) \quad (2.3)$$

设达平衡时的 x 值是 x_e , 则

$$\frac{B_0 + x_e}{A_0 - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2.4)$$

由(2.4)得到的 x_e 和用(2.3)给出的 m 是一致的。平衡时 $dx/dt=0$ ，由(2.2)得到 $x=m$ ，所以 x_e 和 m 一致。

运用 $t=0$ 时 $x=0$ 的条件积分速率方程(2.2)，

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t \quad (2.5)$$

(2.4)结合(2.5)可求出 k_1 和 k_{-1} 。

可是若假设平衡时A的浓度为 A_e ，有

$$x_e = A_0 - A_e, \quad x = A_0 - A \quad (2.6)$$

于是由(2.5)可得

$$\frac{A - A_e}{A_0 - A_e} = \exp\{-(k_1 + k_{-1})t\} \quad (2.7)$$

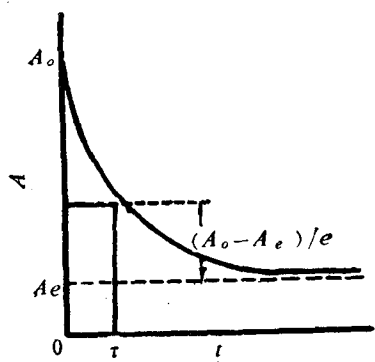


图4 弛豫曲线($\frac{A - A_e}{A_0 - A_e} = \exp(-\frac{t}{\tau})$)

(2.7)表示：A对平衡浓度 A_e 的偏离 $A - A_e$ 按指数关系随时间减少，最后变为0(图4)。这种现象通常叫弛豫现象(relaxation phenomenon)，该过程叫弛豫过程(relaxation process)。偏离 $A - A_e$ 降到 $t=0$ 时的偏离 $A_0 - A_e$ 的 $1/e$ 所需要的时间 τ 叫弛豫时间(relaxation time)。显然由(2.7)可得

$$\tau = 1/(k_1 + k_{-1}) \quad (2.8)$$

k 和 k_{-1} 大弛豫时间则短，就是说向平衡弛豫快。再把(2.7)对 t 微分经整理得到

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{A - A_e}{\tau} \quad (2.9)$$

这是弛豫的基础方程。最初速率方程(2.2)就是取的(2.9)这种基础方程形式。

2.2 一级·二级可逆反应



现考虑 $t=0$ 时浓度 $A_0=a$ 、 $B_0=C_0=0$ 的情况。速率方程如下

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a - x) - k_{-2}x^2 \\ &= -k_{-2}(x - x_+)(x - x_-) \end{aligned} \quad (2.11)$$

而

$$x_{\pm} = K(-1 \pm \alpha)/2 \quad (2.12)$$

$$\alpha = (1 + 4a/K)^{1/2} \quad (2.13)$$

$$K = k_1/k_{-2} \quad (2.14)$$

在 $t=0$ ， $x=0$ 的条件下积分式(2.11)得到

$$\ln \left\{ \frac{2\alpha + (\alpha - 1)x}{2\alpha - (\alpha + 1)x} \right\} = \alpha k_1 t \quad (2.15)$$

把(2.15)改写为关于 x 的方程

$$x = 2a[1 + a \coth(ak_1 t/2)]^{-1} \quad (2.16)$$

t 很小时 $x = k_1 at$ ，这确证了反应初速是 ak_1 。另外， $t \rightarrow \infty$ 时， $x_{\infty} = 2a/(1 + \alpha)$ ，据平衡方程

$$K = x_{\infty}^2 / (a - x_{\infty}) \quad (2.17)$$

由(2.13)式

$$\alpha = (2a - x_{\infty}) / x_{\infty} \quad (2.18)$$

证明极值 x_{∞} 就相当于平衡值 x_{∞} 。又由(2.12)、(2.17)、(2.18)有关系： $x_+ = x_{\infty}$ ， $x_- = -x_{\infty} / (a - x_{\infty})$ 。

图5表示在几个一定的 α 值 x 随 t 变化的情况。 $\alpha = 1$ 因而 $K = \infty$ 时，(2.15)和(2.16)分别和一级反应式(1.12)、(1.13)一致。

作为该可逆反应的例子有四氧化二氮的分解反应。

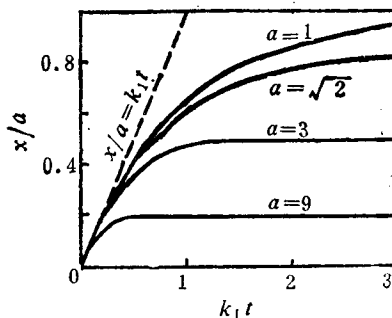


图5 一级·二级可逆反应



这时是 $B = C$ ，所以不用 k_{-2} 用 $4k_{-2}$ ，因而不用 K 而需要用 $K/4$ ，但(2.14)、(2.15)、(2.16)和(2.18)不变。该反应相当快，在298K， $k_1 = 5.3 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ ， $K = 5.4 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$ ，所以比较 k_1 和 K 得到 $k_{-2} = 9.8 \times 10^8 \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ 。

2.3 可逆二级反应



$$a - x \quad b - x \quad 2x$$

速率方程是

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{dC}{dt} &= \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) - k_{-2}(2x)^2 \\ &= k_2(1 - 4/K)(x - x_+)(x - x_-) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\text{但 } K = k_2/k_{-2} = 4x_+^2 / (a - x_+)(b - x_+) \quad (2.22)$$

$$x_{\pm} = (a + b)(1 \pm \alpha) / 2(1 - 4/K) \quad (2.23)$$

$$\alpha = [(a - b)^2 + 16ab/K]^{1/2} / (a + b) \quad (2.24)$$

平衡时 x 值和 $(1 - 4/K)$ 的符号无关： $x_0 = x_-$ 。

积分(2.21)可得到

$$\ln \left\{ \frac{x_+ - x}{x_- - x} \cdot \frac{x_-}{x_+} \right\} = (a + b)ak_2t \quad (2.25)$$

注意，这里

$$x_+x_- = ab / (1 - 4/K)$$

若设

$$\beta = 2ab / (a + b)$$

式(2.25)则为

$$\ln \left\{ \frac{\beta + (\alpha - 1)x}{\beta - (\alpha + 1)x} \right\} = 2abak_2t/\beta \quad (2.26)$$

把 x 表作 t 的函数，

$$x = \beta[1 + a \coth(aba k_2 t / \beta)]^{-1} \quad (2.27)$$

式(2.27)在 $t \rightarrow 0$ 时为 abk_2t , $t \rightarrow \infty$ 时为 $\beta/(1+a) = x_{\infty}$ 。

H_2 和 I_2 的反应



是典型的可逆二级反应。实测的 k_2 、 k_{-2} 和 K 值如表1所列。

表1 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ 的速率常数

$T(K)$	$k_2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$K = k_2/k_{-2}$
556	2.23×10^{-5}	1.77×10^{-7}	126
575	6.60×10^{-5}	6.22×10^{-7}	106
629	1.26×10^{-3}	1.51×10^{-5}	83.4
666	7.05×10^{-3}	1.09×10^{-4}	64.4
700	3.22×10^{-2}	5.81×10^{-4}	55.4
781	6.70×10^{-1}	1.97×10^{-2}	34.0

§3 复杂反应

3.1 连串反应

有时反应不停在一个阶段, 一个反应的产物又续为下一反应的反应物, 这种一连串的反应叫连串反应(consecutive reaction)。这里举出如下两段一级连串反应作为简单例子:



反应速率方程为

$$dA/dt = -k_1 A \quad (3.2)$$

$$dB/dt = k_1 A - k_2 B \quad (3.3)$$

$$dC/dt = k_2 B \quad (3.4)$$

但,

$$d(A+B+C)/dt = 0$$

即, $A+B+C = \text{常数}$, 所以其中只有两个是独立的。设初始浓度 $A_0 = a$ 、 $B_0 = C_0 = 0$, 由(3.2)直接可得

$$A = a \exp(-k_1 t) \quad (3.5)$$

再代入(3.3)得到

$$\frac{dB}{dt} + k_2 B = k_1 a \exp(-k_1 t) \quad (3.6)$$

如果 $k_1 \neq k_2$, (3.6)的解是

$$B = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (3.7)$$

若 $k_1 = k_2$, 其解是

$$B = k_1 a t \exp(-k_1 t) \quad (3.8)$$

不用再解(3.4), 当然该有关系

$$C = a - A - B \quad (3.9)$$

图6便是一例, $k_1 = 2k_2$, 表示了A、B、C随时间变化的情况。中间体B开始达极大值后又逐渐减少下去。产物C的浓度随时间不断递增。

上面得出的解对说明稳态(steady state)很有用。不过先对(3.1)反应作以下两点假设:
(i) $k_2 \gg k_1$; (ii) $k_2 t \gg 1 > k_1 t$ 。在此条件下(3.7)近似为

$$B \approx (k_1/k_2) a \exp(-k_1 t) = (k_1/k_2) A \quad (3.10)$$

结果是 $B \ll A$ 。其产物浓度

$$C \approx a[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3.11)$$

这具有 $A \rightarrow C$ 的一级反应特征。亦即, C的生成速率完全受第一阶段速率所控制。在此意义上, 这缓慢的第一阶段叫速率控制步骤(rate-determining step)。

式(3.10)关系正好和(3.3)假定 $dB/dt = 0$ 时得到的结果相一致。这时B的生成和消失相平衡, 相当于处于稳态。将稳定浓度 $B_{ss} = (k_1/k_2) A$ 代入(3.4),

$$dC/dt = k_1 a \exp(-k_1 t)$$

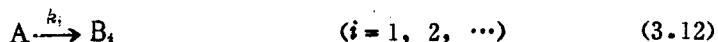
若再积分可得到和(3.11)同样的结果。

由上可知, 为了中间体稳态近似成立($dB/dt = 0$), 必须满足上面(i)、(ii)两个假定。根据(i), 中间体B的反应性大大地大于A, 因而B浓度应该比A低得多($B/A \ll 1$); 根据(ii), 必定会经历一个诱导期(induction period) $\tau = 1/k_2$ 。只要满足这两条, 稳态近似就有效。这些概念在后述各种复杂反应中将得到有效应用。

再补充说明一点, $dB/dt = 0$ 这个条件并不意味着B是准确的常数。事实上由式(3.10)可知, B是随时间变化的, 和所谓常数是相矛盾的。所以勿宁理解为: “由于B反应性很高, 作为粗略近似(零级近似)其浓度大致可以看作常数0, 所以设 $dB/dt = 0$, 严格一点看, B大略是 $(k_1/k_2) A$ ”。

3.2 平行反应

几个反应同时发生, 这叫平行反应(concurrent reaction)。比如考虑由一种反应物A经一级反应产生几种产物的情况。



速率方程是

$$dB_i/dt = k_i A \quad (3.13)$$

同时有

$$-dA/dt = \left(\sum k_i \right) A \quad (3.14)$$

假设 $t = 0$ 时, $A_0 = a$, $B_{i0} = 0$, 由(3.14)、(3.13),

$$B_i = (k_i / \sum k_i) a [1 - \exp(-\sum k_i t)] \quad (3.15)$$

就是说, 产物浓度之比和时间无关, 是常数。二级反应也如此。所以, 反应级数相同的平行反应, 速率常数的相对值可以仅由产物的相对浓度决定。

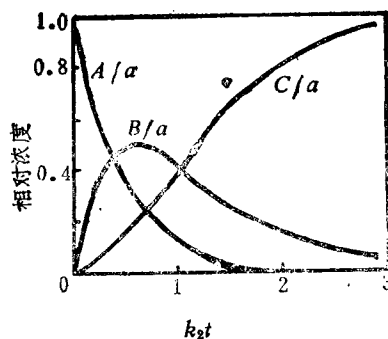


图6 连串一级反应

($k_1 = 2k_2$, $A_0 = a$, $B_0 = C_0 = 0$)

另外, 反应物A经一级、二级平行反应产生同一种产物B时, 速率方程是

$$-dA/dt = k_1 A + k_2 A^2 \quad (3.16)$$

其积分方程是

$$\ln \left\{ \frac{1 + (k_2/k_1) A_0}{1 + (k_2/k_1) A} \cdot \frac{A}{A_0} \right\} = -k_1 t \quad (3.17)$$

O₃或NO的分解反应是其例。

3.3 准平衡反应

现考虑一级可逆反应(2.1)和一级连串反应(3.1)相组合的反应。



其速率方程如下,

$$dA/dt = -k_1 A + k_{-1} B \quad (3.19)$$

$$dB/dt = k_1 A - (k_{-1} + k_2) B \quad (3.20)$$

$$dC/dt = k_2 B \quad (3.21)$$

(3.19)再对t微分, 结合式(3.19)、(3.20)消去B得下式,

$$\ddot{A} + (k_1 + k_{-1} + k_2) \dot{A} + k_1 k_2 A = 0 \quad (3.22)$$

对于B有同类关系式,

$$\ddot{B} + (k_1 + k_{-1} + k_2) \dot{B} + k_1 k_2 B = 0 \quad (3.23)$$

设t = 0时, A = A₀, B = B₀, 解上面的方程,

$$A = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \{ [(\lambda_2 - k_1) A_0 + k_{-1} B_0] \exp(-\lambda_1 t) - [(\lambda_1 - k_1) A_0 + k_{-1} B_0] \exp(-\lambda_2 t) \} \quad (3.24)$$

$$B = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \{ [k_1 A_0 + (\lambda_2 - k_{-1} - k_2) \exp(-\lambda_1 t)] - [k_1 A_0 + (\lambda_2 - k_{-1} - k_2) B_0] \exp(-\lambda_2 t) \} \quad (3.25)$$

$$C = A_0 + B_0 - A - B \quad (3.26)$$

但,

$$\lambda_1 = \alpha(1 - \sqrt{1 - g}), \quad \lambda_2 = \alpha(1 + \sqrt{1 - g}) \quad (3.27)$$

$$\alpha = (k_1 + k_{-1} + k_2)/2, \quad \beta = k_1 k_2 \quad (3.28)$$

$$g = \beta/\alpha^2 \quad (3.29)$$

一般, $g < 1$, $0 < \lambda_1 < \lambda_2$ 。

k_{-1} 大大地大于 k_1 或 k_2 时, $g \ll 1$, 指数 λ_1 和 λ_2 可近似为,

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &\simeq k_1 k_2 / (k_1 + k_{-1} + k_2) \\ \lambda_2 &\simeq k_1 + k_{-1} + k_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.30)$$

这时因 $\lambda_1 \ll \lambda_2$, (3.24)、(3.25)的指数项 $\exp(-\lambda_2 t)$ 比 $\exp(-\lambda_1 t)$ 随时间衰减更快。因而, 除非 $\exp(-\lambda_1 t)$ 的系数比 $\exp(-\lambda_2 t)$ 的系数小得多, 在 $t > 1/\lambda_2$ 的条件下A和B都可以近似地仅取第一项。为此, 如 $k_{-1} \gg k_1$ 则可充分满足。这时, A和B以同样速率常数 λ_1 按指数减少, 两者之比是和与时间无关的一常数。

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1(A_0 + B_0)}{(k_{-1} + k_2) A_0 + k_{-1} B_0} \ll 1 \quad (3.31)$$

若假设A和B反应开始前处于平衡态, 因

$$B_0/A_0 = k_1/k_{-1} = K \quad (3.32)$$