

五、复杂反应动力学

一个化学反应如果包括二个或二个以上的反应步骤都称为复杂反应。自然界所发生的化学反应以及实验室中大部分的反应都称为复杂反应。

多年来，人们企图寻找解决复杂反应动力学问题，但进展缓慢。长期以来，人们只能限制在比较简单的复杂反应，并应用近似假定，如稳态近似及平衡浓度法调节实验条件等方法使反应变得易于处理；但是即使是在比较简单体系近似也是往往不很合适，更何况实际体系是非常复杂。例如，仅有单一化合物，如乙烷在汽车引擎中的燃烧过程就有 30 个基元反应；又如甲醇的燃烧过程，有人根据激波管及湍流反应器实验提出了 84 个基元反应来进行分析。甚至于包含更多的反应物，其反应步骤就可达到惊人程度；但是由于高速计算机发展和近代化学动力学以及计算数学的新成就使这样的问题解决成为可能。同时，由于实际的需要，向复杂动力学提出了一个十分吸引人的发展前景。例如，在 1980 年有人统计，一个年产 50 万吨的裂解生产乙烯工厂，如果其选择性提高千分之五，那么每年的净收益就可达到 100 万美元。这说明，对复杂反应动力学的深入研究将会达到何等惊人的效益。

近代反应动力学实验方法的进步及对元反应的深入研究，为复杂反应动力学的研究奠定了基础；但是这两方面的进展，决不能代替复杂反应动力学研究。这是因为：(a) 单纯的元反应动力学研究是不可能使动力学应用到实际领域中去产生实际效果，因为实际体系非常复杂；(b) 近代的实验方法只能给人们提供各种中间产物的检测及准确测定；但是对绝大多数复杂体系的深入了解，还需要依靠复杂反应动力学新发展起来的一套方法来解决。

长期以来，复杂反应动力学都停留在研究总包反应动力学阶段。也就是说，如何得出一反应动力学模型以应用于实际领域。这样模型的得出可以不顾及反应中间过程，或者拟定一个过程，应用稳态近似及平衡浓度等近似假定得到一个动力学模型。这个方法在应用动力学上起了很大作用，无疑地，在今后一段时间内还要继续进行探讨。

由于近代化学动力学的发展以及实验技术的进步有可能检测到短寿命、低浓度中间产物，再由于计算科学的高度发展，并结合实验结果及元反应理论定出反应各中间步骤的动力学常数，得出复杂体系中间产物浓度随时间变化的轮廓图，因而达到对复杂反应过程的更深入、更本质了解，以达到控制反应目的，使其按人们所需要方向进行。

复杂反应动力学在研究自由基反应、酶反应动力学、振荡反应已经取得很有成效的结果，如碳氢化合物的裂解、燃烧反应、环境科学（如光化学雾的研究）、大气化学、以及如何改进血液质量的血液化学等都取得很大成功。这说明了复杂反应动力学的研究有着很广阔的前景。