






第七章 化学反应速率

当几种物质放在一起时：

- a. 能否发生反应? 
 - b. 反应速率多大? 
 - c. 会发生怎样的能量变化? 
 - d. 到什么程度时反应达到平衡? 
 - e. 反应机理如何? 
- 化学热力学**
- 化学动力学**

本章内容：

- (1) 速率的概念
- (2) 速率方程的动力学实验
- (3) 影响速率的因素
- (4) 活化能的概念
- (5) 反应机理
- (6) 催化

§7.1 化学反应速率的概念

§7.2 反应速率理论简介

§7.3 影响化学反应速率的因素

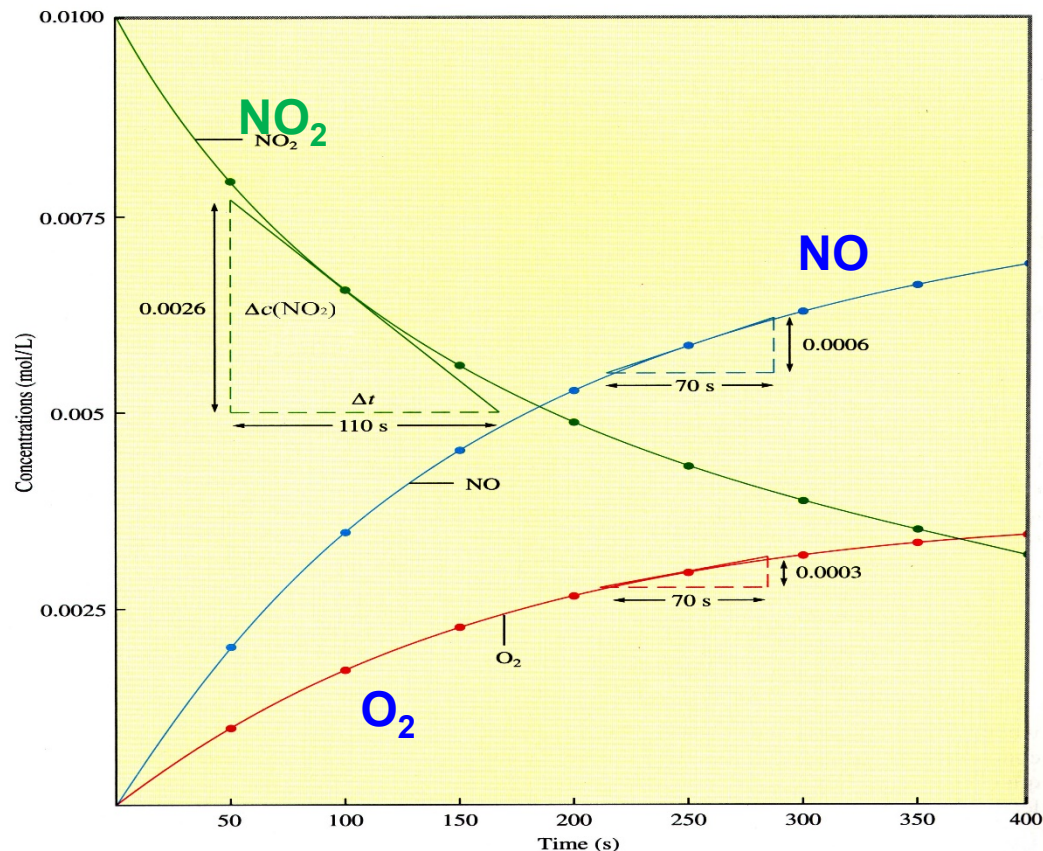
§7.4 化学反应机理

§7.1 化学反应速率的概念 (the concept of the chemical reaction rates)

§7.1.1 化学反应速率的测定及表示方法

反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 在一定时间内反应物、产物浓度的变化实验数据 (300 °C)

Time (± 1 s)	Concentration (mol/L)		
	NO_2	NO	O_2
0	0.0100	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035



◆ 反应速率——单位时间内反应物浓度或者产物浓度改变量的正值

浓度常用 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
时间常用s, min, h, d, y.

反应速率又分为平均速率 (average rate) 和瞬时速率 (instantaneous rate) 两种表示方法.

平均速率---一段时间内的速率平均值

前50s 内反
应的平均
速率为:

$$\begin{aligned}\text{Rate}(V_A) &= -\frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} = -\frac{c(\text{NO}_2)_{t=50} - c(\text{NO}_2)_{t=0}}{50\text{s} - 0\text{s}} \\ &= -\frac{0.0079\text{mol/L} - 0.0100\text{mol/L}}{50\text{s}} = 4.2 \times 10^{-5} \text{mol/L}\cdot\text{s}\end{aligned}$$

同样可计算出其它时间间隔的平均速率:

$-\frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t}$	Time Period (s)
4.2×10^{-5}	0 → 50
2.8×10^{-5}	50 → 100
2.0×10^{-5}	100 → 150
1.4×10^{-5}	150 → 200
1.0×10^{-5}	200 → 250

显然，用反应物或产物表示都可以，但速率大小不同



Rate of consumption
of NO_2

=

Rate of production
of NO

=

2(Rate of production
of O_2)

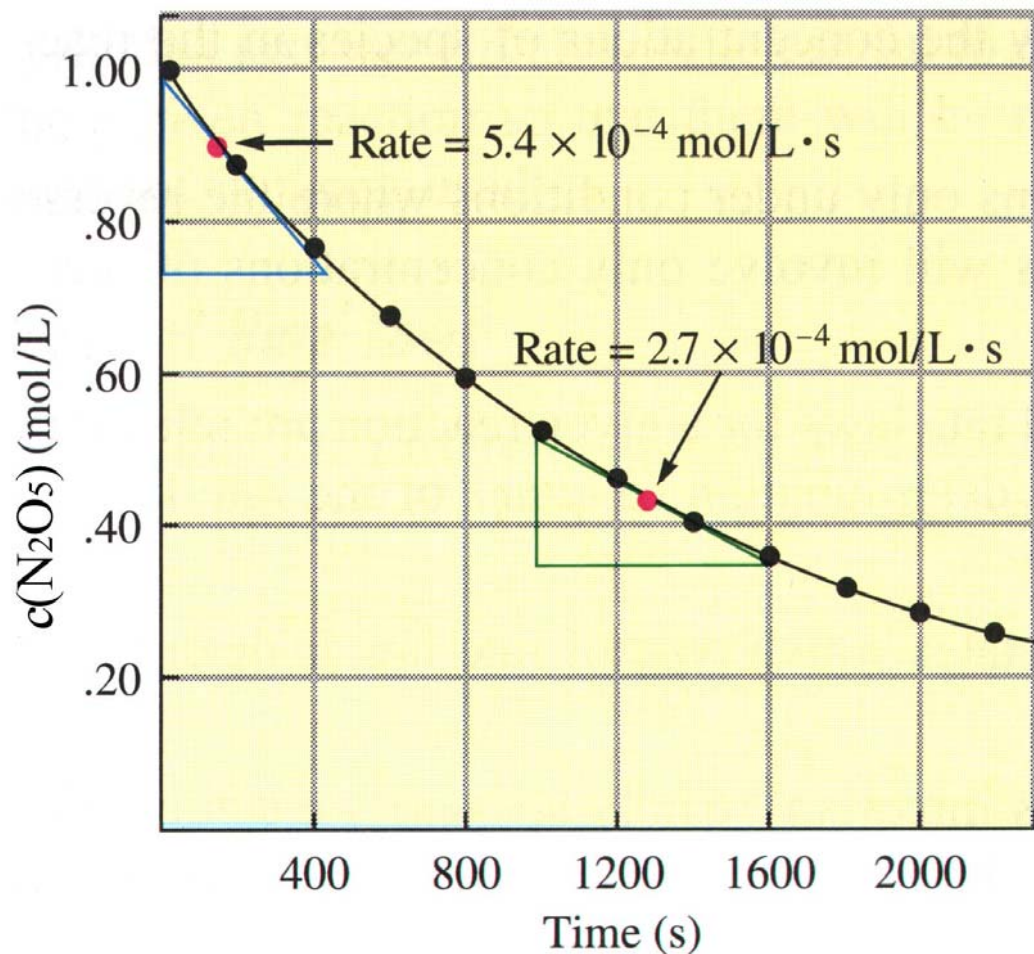
$$-\frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} = \frac{\Delta c(\text{NO})}{\Delta t} = 2\left(\frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t}\right)$$

参加同一反应的各物质的反应速度之间的关系与计量系数有关

▲ 实际工作中如何选择，往往取决于哪一种物质更易通过实验监测其浓度变化。

瞬时速率——时间间隔趋近为0时的平均速率

能用作图的方法得到，例如对于反应(45 °C): $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$



$$V(\text{N}_2\text{O}_5) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta C(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t}$$

即

$$v = -\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt}$$

$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{v}$$

$C(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Rate/ $\text{mol}(\text{L}\cdot\text{s}^{-1})$
0.90	5.4×10^{-4}
0.43	2.7×10^{-4}

General Reactions:



各反应物和生成物的瞬时速率之间存在如下关系:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

➤ 现行国际单位制建议将 dc/dt 值除以化学反应方程式中的计量系数，那么一个化学反应就只有一个反应速率值。

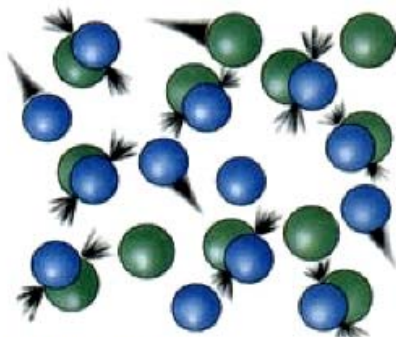
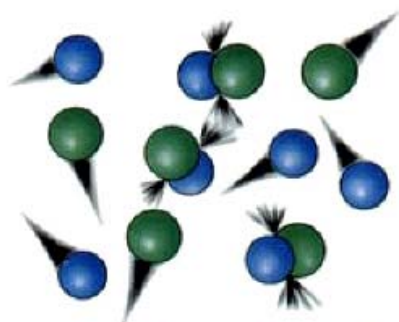
□ 需要注意的是，任何反应其正向与反向反应都是同时发生的，因此实际测量的表观速度实际上是正向反应减掉反向反应的净速度。

§7.2 反应速率理论简介

§7.2.1 碰撞理论

Trautz, 1916; Lewis, 1918年

a. 分子间的相互碰撞是反应进行的先决条件。



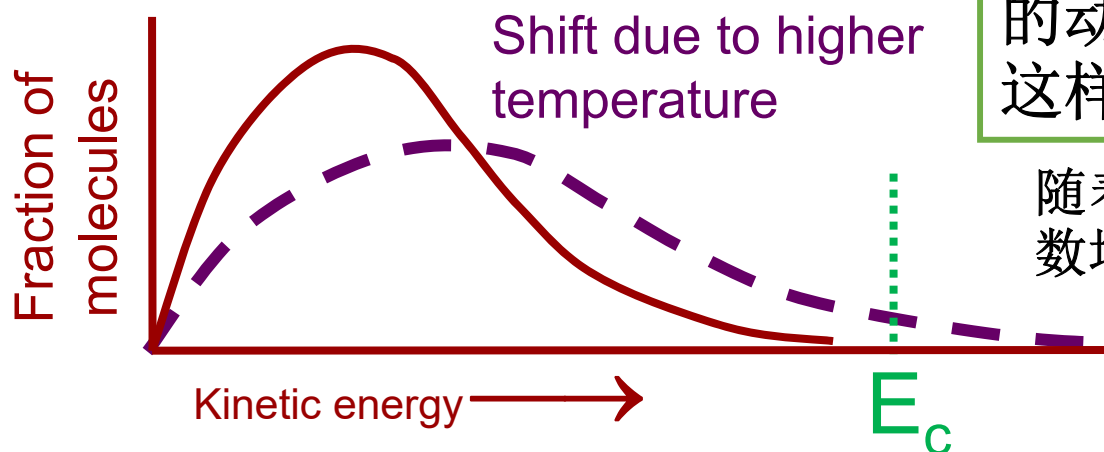
Low concentration = Few collisions

High concentration = More collisions

$$Z_{AB} = Z_0(A)(B)$$

碰撞频率 Z_{AB} 与碰撞分子浓度((A)、(B))成正比，
单位浓度时碰撞频率 Z_0 与温度、分子大小、摩尔质量有关。

b. 碰撞分子必须具备足够的能量。



活化分子：凡反应物分子所具有的动能高于化学反应的临界能量，这样的分子称为活化分子。

随着温度的升高，大动能的分子分数增加，小动能的分子分数减少。

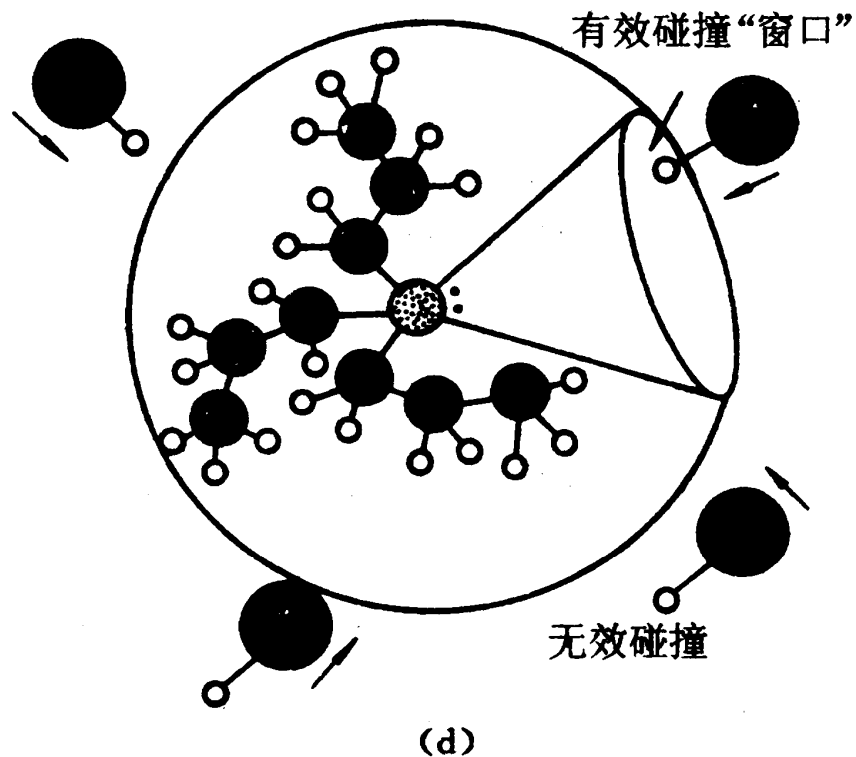
$$f = \text{有效碰撞频率} / \text{总的碰撞频率} \\ = e^{-E_c/RT}$$

c. 相碰分子必须有合适的取向。

只有当活化分子采取合适的取向进行碰撞时，反应才能发生。



只有当CO分子中的碳原子与NO₂中的氧原子相碰时，才能发生重排反应。



有效碰撞与分子取向示意图

- HCl 和 三丙胺的气相反应：
- HCl 的 H 端只能通过狭窄的“窗口”接近N孤对电子→发生有效碰撞

$$v = ZfP = Z_0(A)(B)Pe^{-Ec/RT}$$

Z: 碰撞次数； f: 能量因子； P: 方位因子

各因素对反应速率定性的影响

(1) 浓度（或压力）：→增加了单位体积的活化分子数，有效碰撞次数增加，反应速率加快。

(2) 温度：升高温度，活化分子分数增加，有效碰撞次数增加，反应速率加快。

(3) 加入催化剂：

——改变了反应机理、使 $E_a \downarrow$ $k \uparrow$ $v \uparrow$

加入正催化剂使化学反应所需的临界能量变小，增加了活化分子分数，有效碰撞次数增加，反应速率增大。

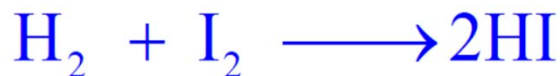
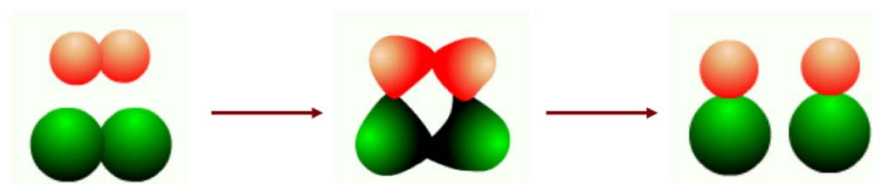
加入负催化剂使化学反应所需的临界能量变大，减少了活化分子分数，有效碰撞次数减少，反应速率降低。

◆碰撞理论很直观，也能正确解释反应速率及其变化规律，但是它忽略了分子内部的结构影响，对于复杂分子适用性差，仅限于处理气体双分子反应...

§7.2.2 过渡状态理论 (transition state theory)

二十世纪三十年代, Eyring
Polanyi

反应物要经历一个中间过渡状态, 先生成活化络合物, 然后进一步离解为产物:

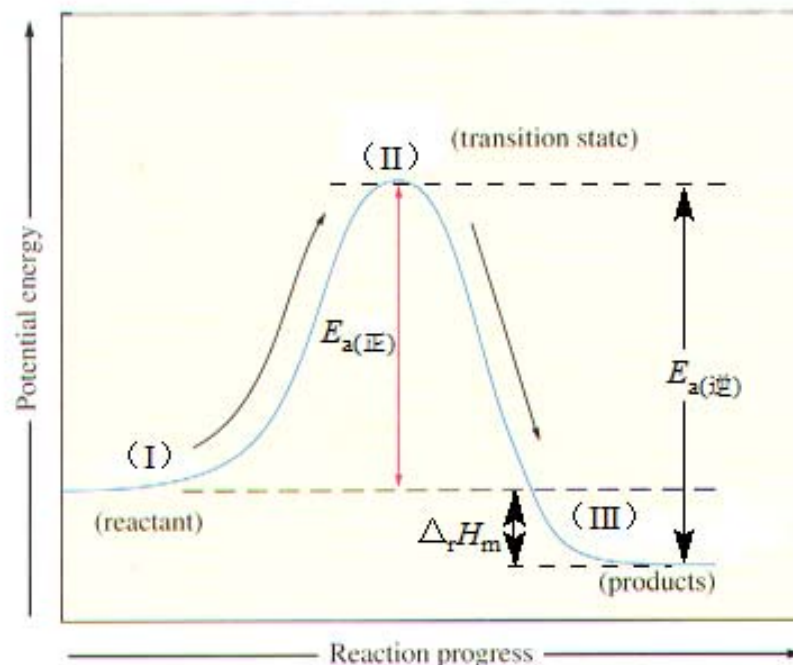
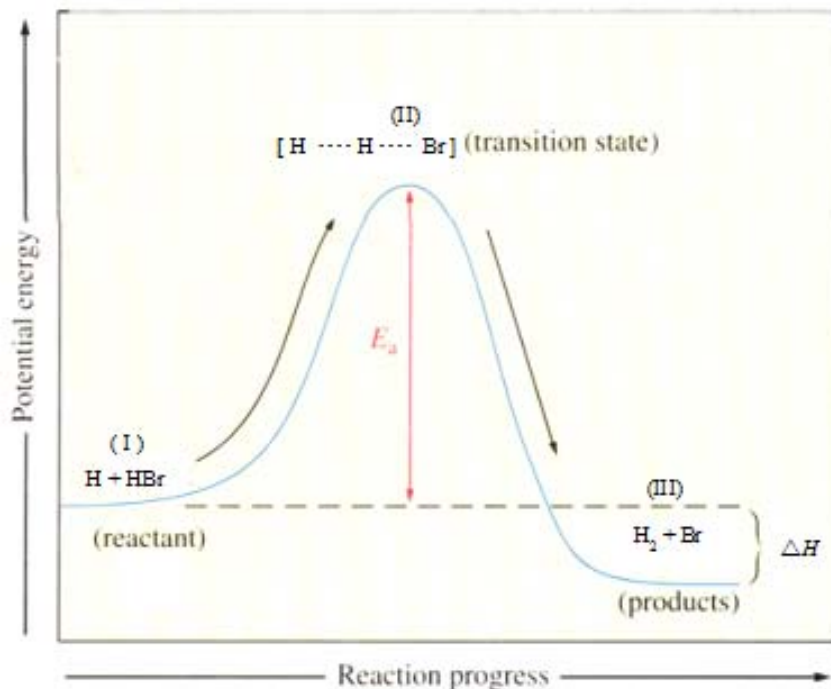


反应物 \rightleftharpoons 过渡态 \rightarrow 产物



过渡状态理论也称活化络合物理论。

- ✓ 反应中, 只有那些能达到或高于活化络合物最低能量的活化分子才能越过能垒变成产物。



正反应的活化能减去逆反应的活化能等于该反应的焓变

化学反应热：

$$\Delta H = \text{正反应活化能 } E_a(\text{正}) - \text{逆反应活化能 } E_a(\text{逆})$$

◆ 影响反应速率的两个因素:

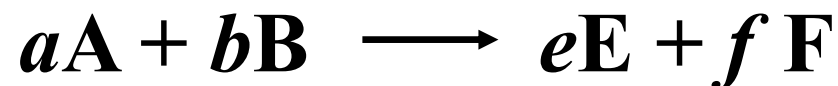
a.反应物生成活化络合物的速率

b.活化络合物分解成产物的速率

§7.3 影响化学反应速率的因素

§7.3.1 化学反应速率与浓度的关系 (The Relationship of Chemical Reaction Rates and Concentrations)

1. 动力学实验 (kinetic experiments)



反应速率方程:

$$v = k [A]^x [B]^y$$

式中 k : 速率常数 (rate constant), x : 反应物A的级数 (order), y : 反应物B的级数, $x + y$: 反应 (总) 级数。

质量作用定律: 基元反应的化学反应速率与反应物浓度以其反应系数为幂次方的乘积成正比。

2. 反应级数 (reaction order)

$$x + y = 0,$$

零级反应

$$x + y = 1,$$

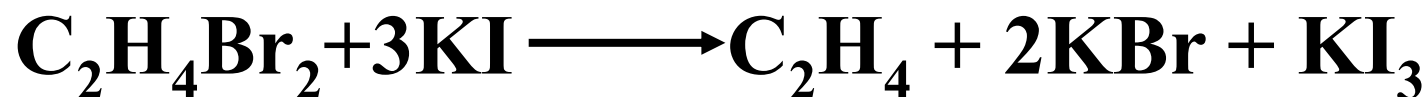
一级反应

$$x + y = 2,$$

二级反应

一个反应的反应级数必须通过实验来确定。

- 只有一步完成的反应，即基元反应(elementary reaction)，其反应级数才等于此步骤中该反应物的系数的代数和。
- 对于多步才能完成的反应，反应速率只取决于所有步骤中最慢的一步（决速步）。



实际的反应步骤如下：



$$\text{rate} = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2][\text{KI}]$$

一个反应的反应级数必须通过实验来确定。

3. 速率常数 (k , rate constant)

$$k = \frac{\text{rate}}{[A]^x [B]^y}$$

速率常数 k 单位取决于反应级数、浓度、速率。
速率常数的单位为： $(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{1-(x+y)} \cdot \text{时间}^{-1}$

- 一级反应： $k = \text{s}^{-1}$
- 二级反应： $k = \text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$
- 三级反应： $k = \text{mol}^{-2}\cdot\text{l}^2\cdot\text{s}^{-1}$

- **n 级反应： $k = \text{mol}^{1-n} \cdot \text{l}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$**

✓ 通过 k 的单位可以判断反应级数

4. 具有简单级数的反应的浓度和时间的关系

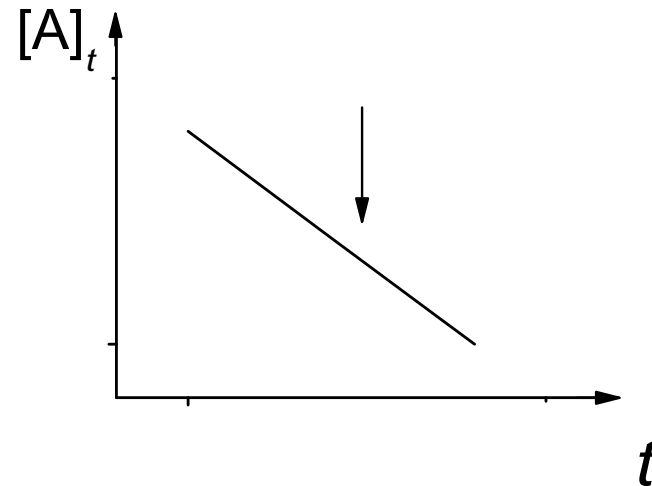
(1) 0 级反应 (zero-order reactions) : $A \rightarrow \text{产物}$

$$-d[A]/dt = k [A]^0$$

$$[A]_0 - [A] = k t$$

$$[A] = [A]_0 - k t$$

➤ 反应物浓度对时间 t 作图, 呈直线关系



□ 反应的半衰期: $[A]_0 - [A] = 1/2 [A]_0$

$$1/2 [A]_0 = k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$$

(2) 一级反应 (first-order reaction)

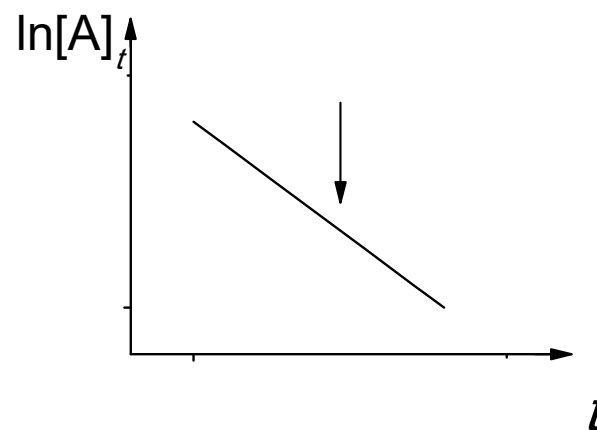


$$-d[A]/dt = k_1 [A]^1 \quad -d[A]/[A] = k_1 dt$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k_1 t$$

- 以反应物浓度的对数对时间 t 作图，呈一条直线。其斜率为 $(-k_1)$



$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

(与反应物浓度无关)

例题：质量数为210的钚同位素进行 β 放射，经14天后，同位素的活性降低6.85%，试求此同位素蜕变常数k和半衰期，并计算经过多长时间才分解90%？
(该反应为一级反应)

$$\text{解：根据 } \ln \frac{[A_0]}{[A]} = kt$$

$$k = \frac{\ln \frac{[A_0]}{[A]}}{t} = \frac{\ln \frac{1}{1 - 0.0685}}{14} = 0.00507 \text{ 天}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = 137 \text{ 天}$$

$$t_{90\%} = \frac{\ln \frac{[A_0]}{[A]}}{k} = \frac{\ln 10}{0.00507} = 454 \text{ 天}$$



Willard Frank Libby
(The Nobel Prize in Chemistry 1960)

"for his method to use carbon-14 for age determination in archaeology, geology, geophysics, and other branches of science" 碳14测年法



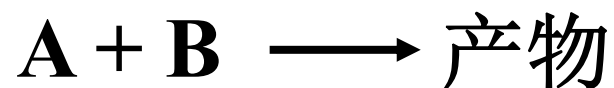
$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

$$t = \frac{1}{1.21 \times 10^{-4} \text{ a}} \ln \frac{[^{14}\text{C}]_0}{[^{14}\text{C}]}$$

都灵裹尸布 (Shroud of Turin) 之谜

(3) 二级反应 (second-order reaction)

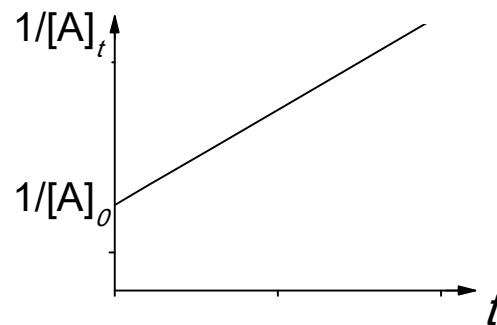


$$-d[A]/dt = k_2[A][B] \xrightarrow{\text{若}[A]=[B]} -d[A]/dt = k_2[A]^2$$

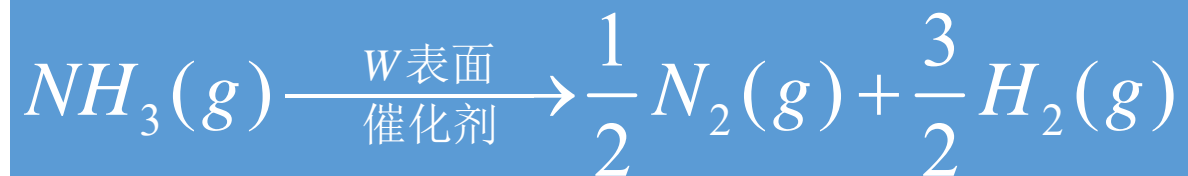
$$\therefore \frac{-d[A]}{[A]^2} = k_2 dt \quad \text{积分:} \quad \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t$$

□ 以反应物浓度的倒数对时间t作图，呈一条直线，其斜率为 k_2

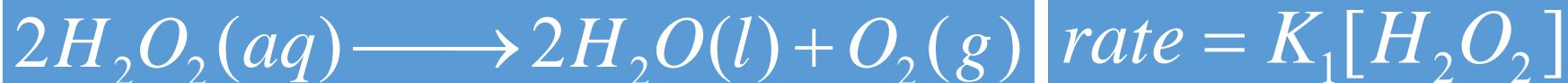
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_0}$$



零级反应:



一级反应(较普遍):



二级反应:



不同级数反应速率变化规律

一级反应

$-d(A)/dt=k(A)^1$,
lg(A)对t做图, 呈直线

$\lg(A)=\lg(A)_0 - kt/2.303$
斜率=-k/2.303

二级反应

$-d(B)/dt=k(B)^2$
1/(B)对t做图, 呈直线

$1/(B)=1/(B)_0+kt$
斜率k

三级反应

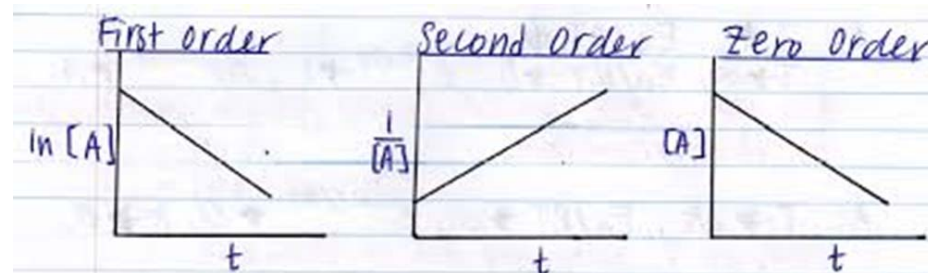
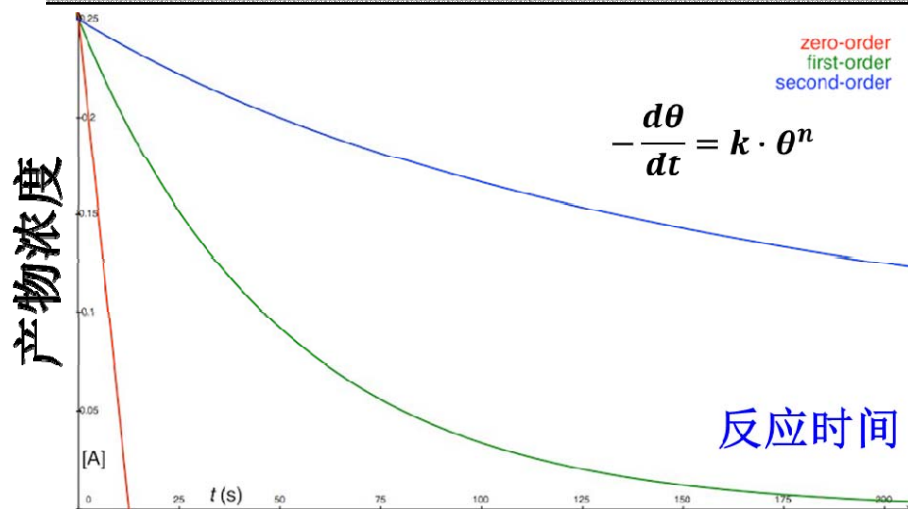
$-d(C)/dt=k(C)^3$
1/(C)²对t做图, 呈直线

$1/(C)^2=1/(C)_0^2+2kt$
斜率2k

零级反应

$-d(D)/dt=k(D)^0=k$
(D)对t做图, 呈直线

$(D)-(D)_0=-kt$
斜率-k



§7.3.2 反应速率与温度的关系 (The Relationship of Rate and Temperature)

1、Van't Hoff's rule (经验规则)

温度每升高 10°C ，反应速率大约增大 $2\sim 4$ 倍，即 $k_{t+10} / k_t = 2\sim 4$

2、Arrhenius 公式 (定量公式)

化学反应的速率常数(k)与温度之间呈指数关系

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

E_a —活化能;

A : --指前因子或频率因子，表示碰撞和取向一致频率

E_a 活化能:

- ✓ 对于基元反应: 活化能为活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差。
- ✓ 对于复杂反应: 从实验求得 E_a , 称为实验活化能或表观活化能 (物理意义含糊)。

