

巧妙利用  $K^\ominus$  计算  $\Delta_r G_m^\ominus$ ，灵活应用反  
应商判据，判断反应的方向，

化学平衡的计算是第五章的重点内容！

练习5-13：在 $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ 平衡系统中，若温度、体积保持不变，引入稀有气体后，由于总压力增大而使平衡向右移动。

A. 正确；                      B. 错误；

练习5-14：某反应在标准状态，298 K时， $K_1^\ominus = 6.1 \times 10^{-4}$ ，673 K时， $K_2^\ominus = 6.0 \times 10^5$ ，说明该反应为\_\_\_\_\_热反应， $\Delta_r H_m^\ominus$  (298 K) 为 \_\_\_\_\_ $\text{kJ mol}^{-1}$ 。

A. 吸，91.4；B. 放，-91.4；C. 吸，-91.4；D. 放，91.4。

## 练习5-15

反应  $\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = 1/2 \text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) = -374 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 欲要提高  $\text{NO}(\text{g})$  和  $\text{CO}(\text{g})$  的转化率, 可采取的方法为:

- A. 高温高压;
- B. 低温低压;
- C. 低温高压;
- D. 低压高温。

## 练习5-16(不定项选择题)

下列叙述中错误的是

- A.  $\Delta_r H_m^\ominus (T) > 0$  的反应, 温度升高,  $K^\ominus$  增大;
- B. 一定温度下, 若反应中某反应物的平衡转化率增大, 必然该反应的  $K^\ominus$  增大;
- C. 一定温度下,  $\Delta_r G_m^\ominus$  越大的反应, 其  $K^\ominus$  值越小;
- D. 一定温度下,  $K^\ominus$  越大的反应进行得越彻底。

# 第六章 化学反应速率

✕ § 6.1 化学反应速率的定义

✕ § 6.2 化学反应速率方程

✕ § 6.3 温度对反应速率的影响  
——Arrhenius方程

✕ § 6.4 反应速率理论和反应机理简介

✕ § 6.5 催化剂与催化作用



## 6.2 化学反应速率方程

6.2.1 化学反应速率方程的基本形式

6.2.2 元反应的速率方程

6.2.3 复合反应的速率方程

6.2.4 初始速率法确定反应速率方程

6.2.5 浓度与时间的定量关系

## 6.2.1 化学反应速率方程的基本形式

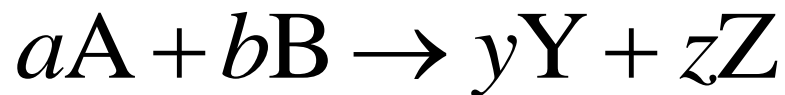
40°C,  $\text{CCl}_4$  中  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的  $r:c(\text{N}_2\text{O}_5)$

$t/\text{s}$	$r:c(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{s}^{-1}$	$t/\text{s}$	$r:c(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{s}^{-1}$
0	$3.65 \times 10^{-4}$	1800	$3.64 \times 10^{-4}$
300	$3.59 \times 10^{-4}$	2400	$3.62 \times 10^{-4}$
600	$3.60 \times 10^{-4}$	3000	$3.69 \times 10^{-4}$
900	$3.62 \times 10^{-4}$	4200	$3.61 \times 10^{-4}$
1200	$3.61 \times 10^{-4}$	5400	$3.68 \times 10^{-4}$

$\text{N}_2\text{O}_5$  的分解速率与  $\text{N}_2\text{O}_5$  浓度的比值是恒定的, 即反应速率  $r$  与  $c(\text{N}_2\text{O}_5)$  成正比。

可见:  $r = kc(\text{N}_2\text{O}_5)$

对于一般的化学反应：



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

**$\alpha, \beta$ —反应级数：**若 $\alpha=1$ ，A为一级反应； $\beta=2$ ，B为二级反应，则 $\alpha+\beta=3$ ，总反应级数为3

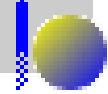
$\alpha$ 、 $\beta$  分别为反应物**A和B的反应级数**

$\alpha+\beta=n$  称为**反应的总级数**

$\alpha$ ， $\beta$ 必须通过实验确定其值



化 学 计 量 方 程	速 率 方 程	反 应 级 数
$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{<500\text{K}} \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$r = k[c(\text{NO}_2)]^2$	2
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$	$r = kc(\text{H}_2)c(\text{I}_2)$	1+1
$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$	$r = k[c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2)$	2+1
$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$r = k[c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2)$	2+1
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 3\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_3^-(\text{aq})$	$r = kc(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})c(\text{I}^-)$	1+1
$5\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	$r = kc(\text{Br}^-)c(\text{BrO}_3^-) \cdot [c(\text{H}^+)]^2$	1+1+2



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

$k$  不随浓度而变，与温度有关，  
通常温度升高， $k$  增大

$k$  的单位，与反应的总级数有关

$$k = \frac{r}{c_{\text{反应物}}^n} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^n} = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$$

零级反应:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

一级反应:

$$\text{s}^{-1}$$

二级反应:

$$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

三级反应:

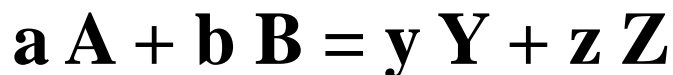
$$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

## 6.2.2 元反应的速率方程

化学反应速率与路径有关。有些反应的历程很简单，分子相互碰撞，一步就起反应变成生成物。

**元反应：由反应物一步生成生成物的反应，无中间体**

对于元反应，在一定温度条件下，其反应速率和反应物浓度(以该物质的化学计量数的绝对值为指数)的乘积成正比。



反应速率方程式为：

$$r = k c^{|v_A|}(A) \cdot c^{|v_B|}(B) = k c^a(A) \cdot c^b(B)$$

这一规律称**质量作用定律**(**law of mass action**)

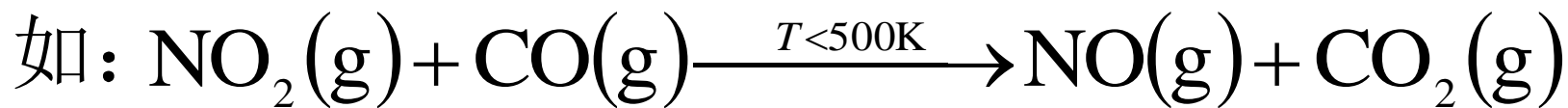
## 6.2.3 复合反应的速率方程

**复合反应：**由两个或两个以上的反应组合成的总反应。

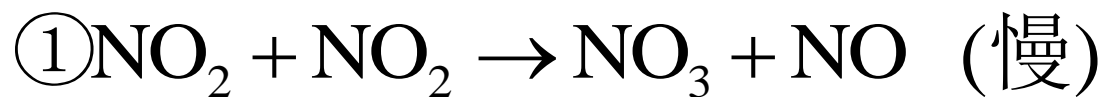
在复合反应中,可用实验检测到中间产物的存在,但它被后面的一步或几步反应消耗掉,因而不出现在总反应方程式中

**在复合反应中, 每一步反应实际上都是元反应**

根据质量作用定律可写出每一步反应的速率方程,其中最慢的一步反应是整个化学反应的控制步骤,该反应的速率方程就是复合反应的速率方程



为由下列两步组成的复合反应



中间产物 $\text{NO}_3$ 可被光谱检测到，但是没有从混合物中分离出来。

控制步骤的速率方程式： $r = k[c(\text{NO}_2)]^2$

# 反应机理的研究十分复杂

**意义：**若清楚反应是如何进行的，则可以有效控制反应的快慢，以获得期望产物。

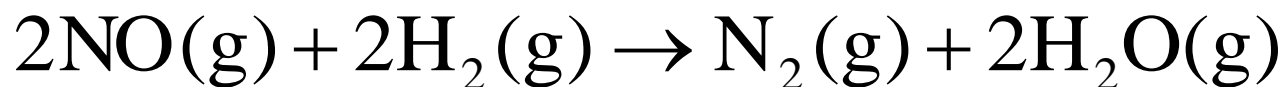
**方法：**采用分子光谱等研究手段检测反应过程中的中间产物，据此推断反应历程，再以实验获得的速率方程验证

一个合理的反应机理应满足：

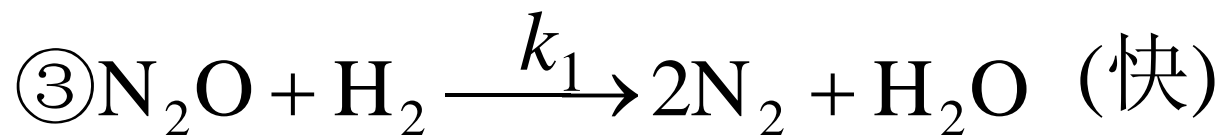
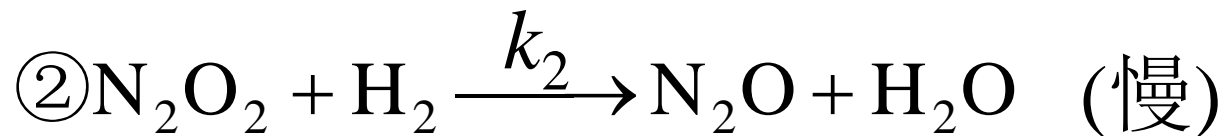
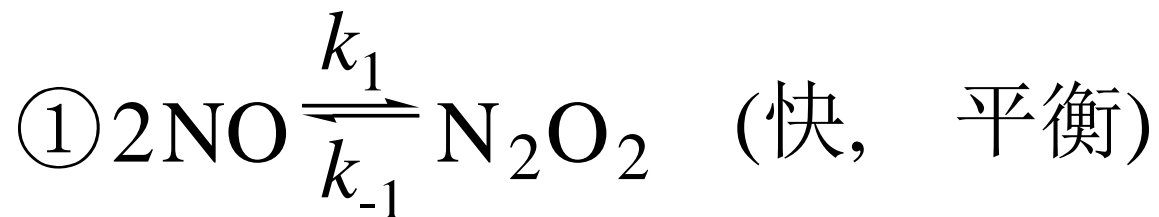
- 全部元反应的加和应为化学计量反应方程式
- 由反应机理得出的速率方程应与实验所得一致



例题：一氧化氮被还原为氮气和水：



根据光谱学研究提出的反应机理是：



依据这一反应机理推断其速率方程式，并确定相关物种的反应级数。

解：按照速率控制步骤(最慢的一步)

$$r = k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{H}_2)$$

$\text{N}_2\text{O}_2$ 是中间产物，根据第一步的快速平衡，

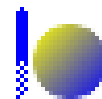
则  $k_1 [c(\text{NO})]^2 = k_{-1} c(\text{N}_2\text{O}_2)$

$$c(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2$$

代入  $r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2)$

$$= k [c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2)$$

该反应对NO是二级反应，对 $\text{H}_2$ 是一级反应。



## 6.2.4 初始速率法确定反应速率方程

**例题：**在800°C时，测量 $2\text{NO}+2\text{H}_2\rightarrow\text{N}_2+2\text{H}_2\text{O}$ 的反应速率，有关数据如下：

实验 标号	起始浓度/(mol L <sup>-1</sup> )		起始反应速率/(mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
	$c(\text{NO})$	$c(\text{H}_2)$	$r$
1	$6.00 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-3}$	$3.19 \times 10^{-3}$
2	$6.00 \times 10^{-3}$	$2.00 \times 10^{-3}$	$6.36 \times 10^{-3}$
3	$1.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$0.48 \times 10^{-3}$
4	$2.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$1.92 \times 10^{-3}$

- (1) 写出该反应的速率方程式，指出反应的总级数；
- (2) 计算该反应在800°C时的反应速率系数；
- (3) 当 $c(\text{NO})=4.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ， $c(\text{H}_2)=5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时，计算在800°C时的反应速率。

**解：**(1)从实验标号1到2可以看出，当 $c(\text{NO})$ 保持不变时， $c(\text{H}_2)$ 增加一倍， $r$ 也增加一倍，所以 $r \propto c(\text{H}_2)$ ；

从实验标号3到4可以看出，当 $c(\text{H}_2)$ 保持不变， $c(\text{NO})$ 增加到原来的2倍时， $r$ 增大到4倍，即 $r \propto c^2(\text{NO})$ ；

所以  $r \propto c^2(\text{NO}) c(\text{H}_2)$

写成等式： $r = k c^2(\text{NO}) c(\text{H}_2)$  三级反应

(2) 将实验标号3的数据带入上式，得

$$\begin{aligned} k &= \frac{0.48 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 (6.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})} \\ &= 8.0 \times 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \quad r &= 8.0 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ &\quad \times (4.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^2 \\ &\quad \times (5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) \\ &= 6.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

## 6.2.5 浓度与时间的定量关系

$\text{N}_2\text{O}_5$ 在 $\text{CCl}_4$ 中的分解速率方程为:

$r(\text{N}_2\text{O}_5) = kc(\text{N}_2\text{O}_5)$  亦可写为:

$$-\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} = kc(\text{N}_2\text{O}_5), \quad -\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{c(\text{N}_2\text{O}_5)} = kdt$$

$$-\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{c(\text{N}_2\text{O}_5)} = \int_0^t kdt \quad \ln \frac{c_t(\text{N}_2\text{O}_5)}{c_0(\text{N}_2\text{O}_5)} = -kt$$

$$\text{通式: } \ln \frac{c_t(\text{A})}{c_0(\text{A})} = -kt (\text{一级反应})$$



## 半衰期:

当反应物A的转化率为50%时所需的反应时间称为半衰期, 用  $t_{1/2}$  表示。

对于一级反应,其半衰期为:

$$\ln \frac{c_{t_{1/2}}}{c_0} = -kt_{1/2}, \quad \text{因 } c_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}c_0,$$

$$\text{则 } \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

## 零级、一级、二级反应的速率方程总结：

反应级数	反应速率方程	积分速率方程	对 $t$ 的图是直线	直线斜率	$t_{1/2}$
0	$r = k$	$c_t(\text{A}) = -kt + c_0(\text{A})$	$c_t(\text{A})$	$-k$	$\frac{c_0(\text{A})}{2k}$
1	$r = kc(\text{A})$	$\ln\{c_t(\text{A})\} = -kt + \ln\{c_0(\text{A})\}$	$\ln\{c_t(\text{A})\}$	$-k$	$\frac{0.693}{k}$
2	$r = k[c(\text{A})]^2$ *	$\frac{1}{c_t(\text{A})} = kt + \frac{1}{c_0(\text{A})}$	$\frac{1}{c_t(\text{A})}$	$k$	$\frac{1}{kc_0(\text{A})}$

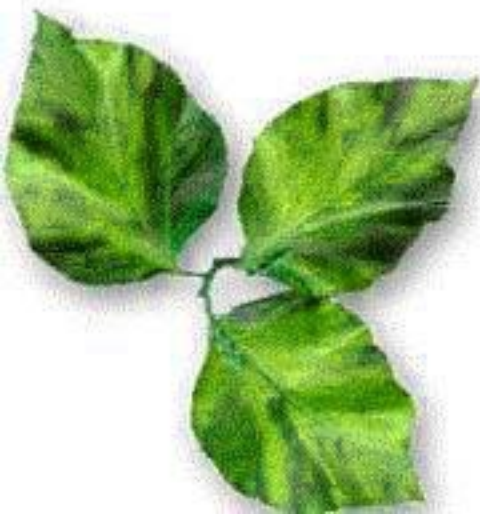
\*仅适用于只有一种反应物的二级反应。



## **§ 6.3 温度对反应速率的影响 ——Arrhenius方程**

### **6.3.1 Arrhenius方程的基本形式**

### **6.3.2 Arrhenius方程的应用**

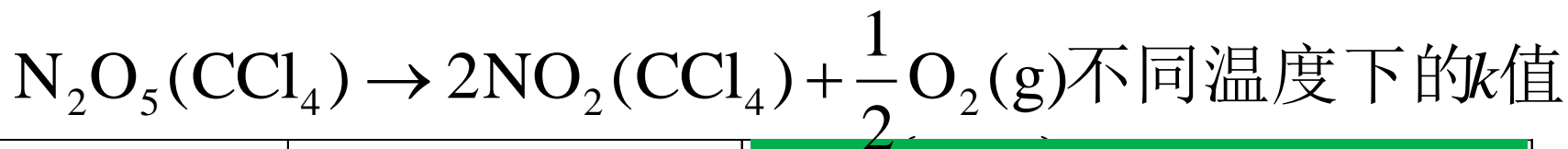


### 6.3.1 Arrhenius方程的基本形式

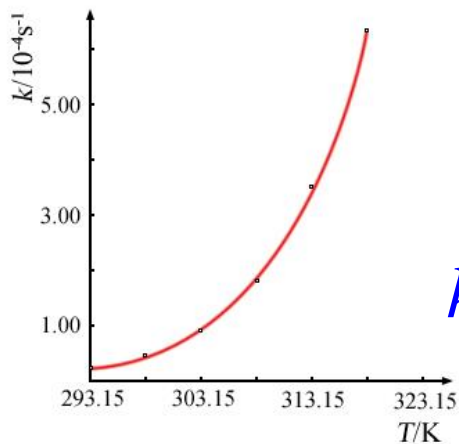
反应速率方程  $r = k c_A^\alpha c_B^\beta$

影响反应速率的因素有：  $k$ 和 $c$

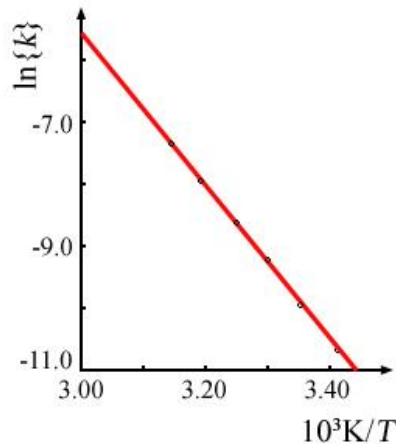
$k$ 与温度有关， $T$ 增大，一般 $k$ 也增大，  
但 $k \sim T$ 不是线性关系。



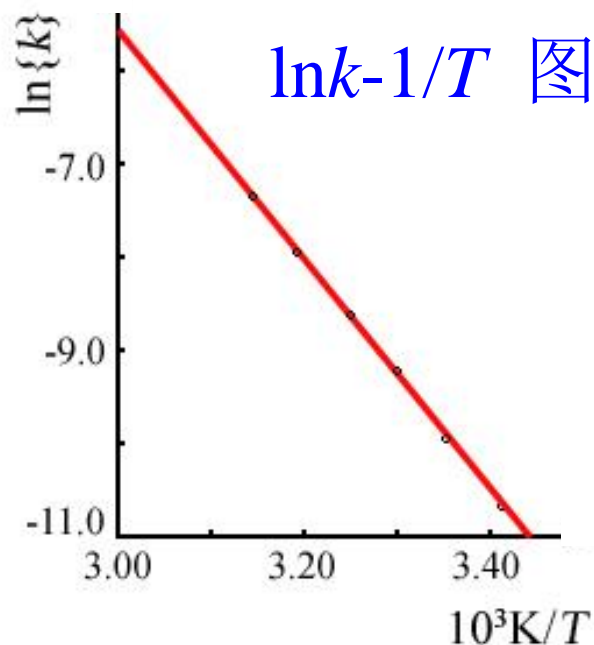
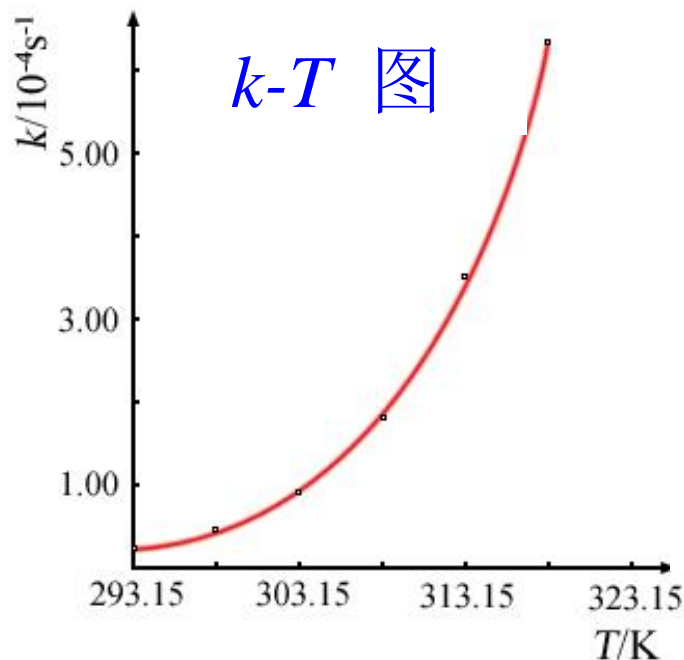
$T/\text{K}$	$k/\text{s}^{-1}$
293.15	$0.235 \times 10^{-4}$
298.15	$0.469 \times 10^{-4}$
303.15	$0.933 \times 10^{-4}$
308.15	$1.82 \times 10^{-4}$
313.15	$3.62 \times 10^{-4}$
318.15	$6.29 \times 10^{-4}$



$k$ - $T$  图



$\ln k$ - $1/T$  图



**Arrhenius方程:**

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

(指数形式)

$k_0$ —指前参量  
 $E_a$ —实验活化能,  
 单位:  $\text{kJ mol}^{-1}$

对数形式:  $\ln\{k\} = \ln\{k_0\} - \frac{E_a}{RT}$

显然 $\ln\{k\}$ — $\{1/T\}$ 为直线关系

直线的斜率为  $-\frac{E_a}{R}$ ,

直线的截距为 $\ln\{k_0\}$



## 6.3.2 Arrhenius方程的应用

1. 已知 $T_1—k_1$ ,  $T_2—k_2$ , 求 $E_a$

$$T = T_1 \text{ 时, } \ln k_1 = \ln k_0 - E_a / RT_1$$

$$T = T_2 \text{ 时, } \ln k_2 = \ln k_0 - E_a / RT_2$$

两式相减, 整理得到:

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

通常活化能的数值在40 ~400 kJ mol<sup>-1</sup> 之间, 多数为60~250 kJ mol<sup>-1</sup> 。

## 2.由 $E_a$ 计算反应速率系数

例题：  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$

已知：  $T_1=298.15\text{K}$ ,  $k_1=0.469 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$

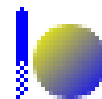
$T_2=318.15\text{K}$ ,  $k_2=6.29 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$

求：  $E_a$ 及 $338.15\text{K}$ 时的 $k_3$ 。

解：  $E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = 102\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)$$

$$k_3 = 6.12 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$$



### 6.3.3 对Arrhenius方程的进一步分析

1. 在  $k = k_0 e^{-E_a/RT}$  ,  $E_a$ 处于方程的指数项中, 对 $k$ 有显著影响, 在室温下,  $E_a$ 每增加 $4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $k$ 值降低约80%;
2. 温度升高,  $k$ 增大, 一般反应温度每升高 $10^\circ\text{C}$ ,  $k$ 将增大2~10倍;
- 3 升高温度, 不仅 $r_{\text{正}}$ 增加,  $r_{\text{逆}}$ 也增加。

4. 根据  $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$  对同一反应, 升高一定温度, 在高温区值增加较少, 因此对于原本反应温度不高的反应, 可采用升温的方法提高反应速率;

5. 对不同反应, 升高相同温度,  $E_a$  大的反应  $k$  增大的倍数多, 因此升高温度对反应慢的反应有明显的加速作用。

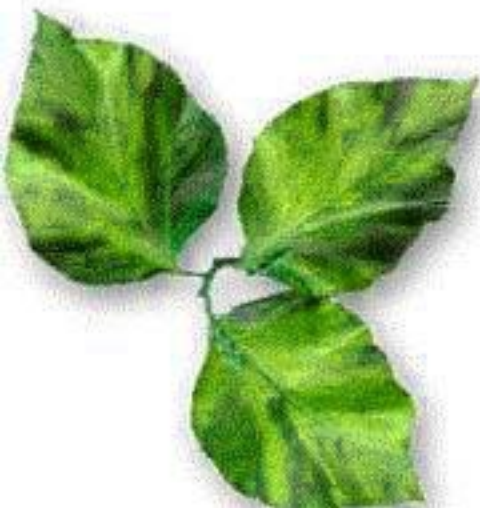


## **§ 6.4 反应速率理论和反应机理简介**

### **6.4.1 碰撞理论**

### **6.4.2 活化络合物理论**

### **6.4.3 活化能与反应速率**



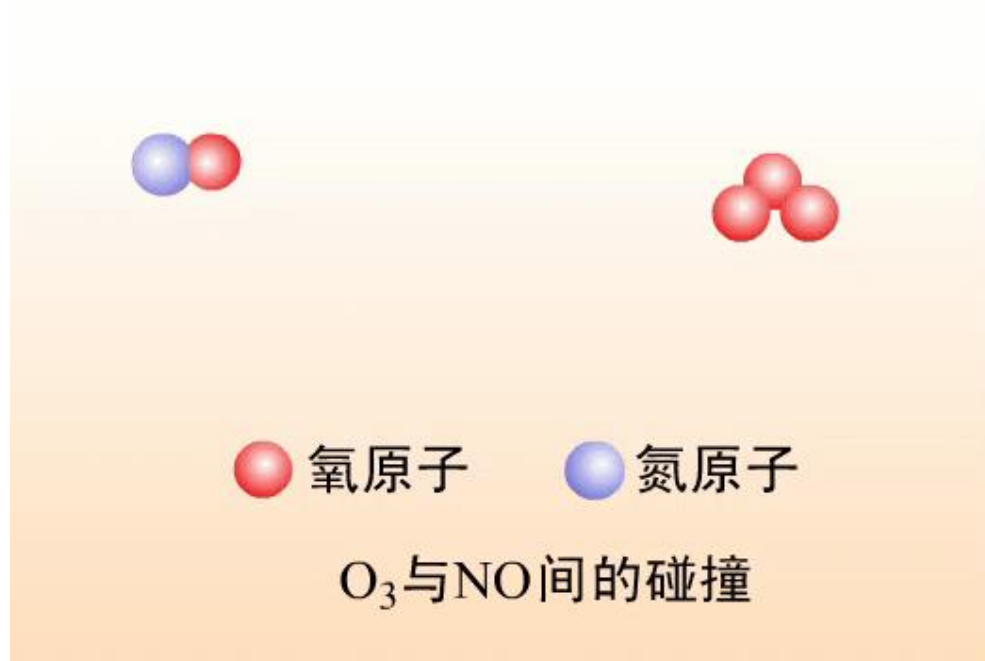
## 6.4.1 碰撞理论

以气体分子运动论为基础，  
主要用于气相双分子反应

1918年英国科学家  
W.C.M.Lewis提出

**有效碰撞：**能够发生化学反应的碰撞。

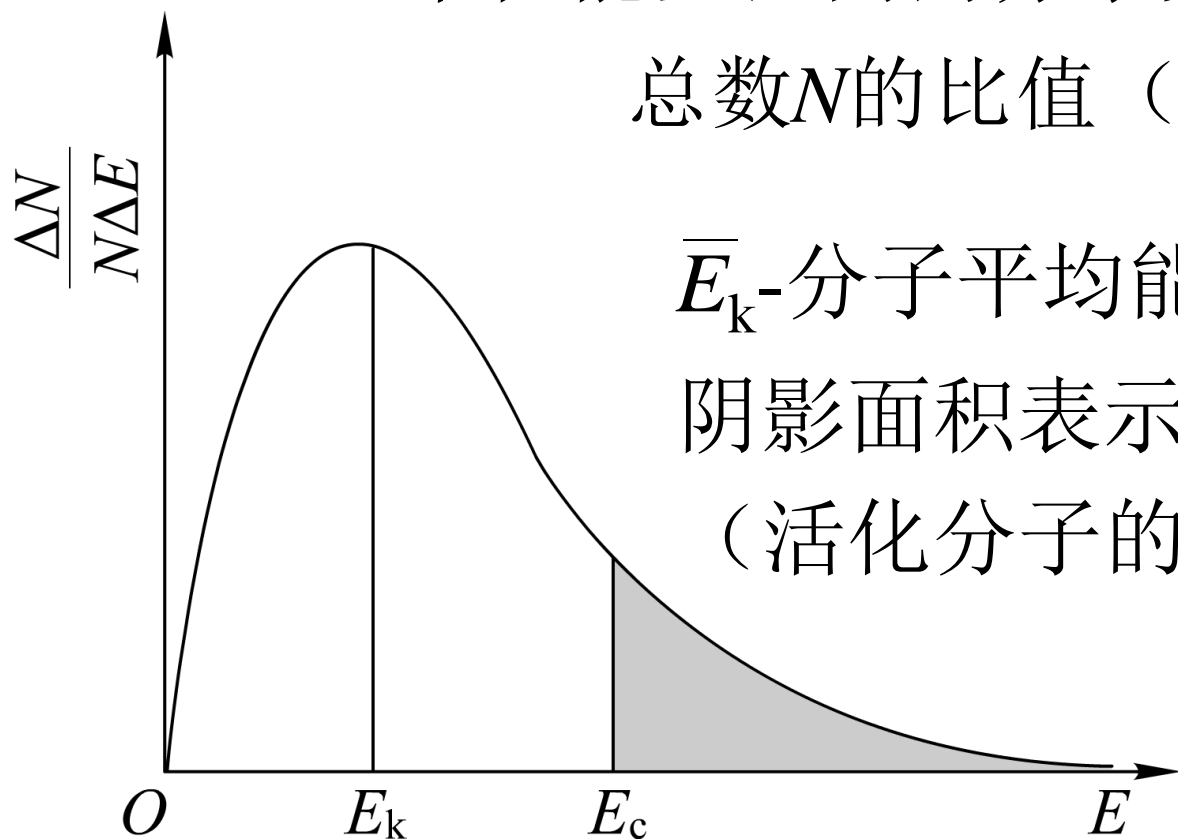
**活化分子：**能进行有效碰撞的分子。





$\frac{\Delta N}{N\Delta E}$  表示具有能量  $E \sim (E + \Delta E)$  范围内

单位能量区间的分子数  $\Delta N$  与分子  
总数  $N$  的比值（分子分数）



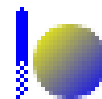
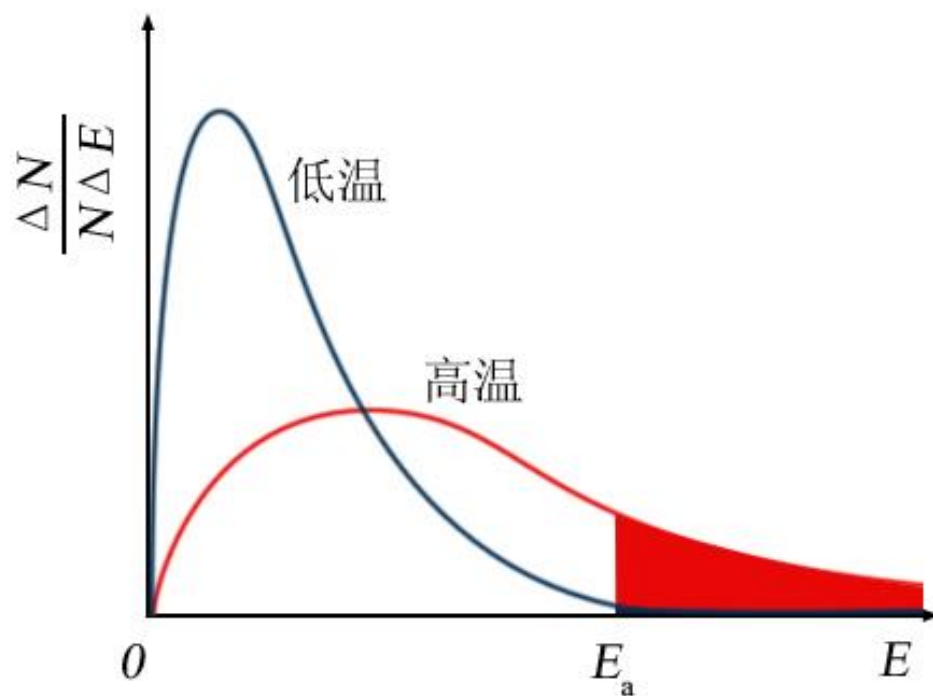
$\bar{E}_k$ -分子平均能量

阴影面积表示活化分子分数  
（活化分子的能量  $\geq E_c$ ）

气体分子的能量分布和活化能

**浓度影响：**当温度一定，某反应的活化能也一定时，浓度增大，分子总数增加，活化分子数随之增多，反应速率增大。

**温度影响：**当浓度一定，温度升高，活化分子分数增多，反应速率增大。



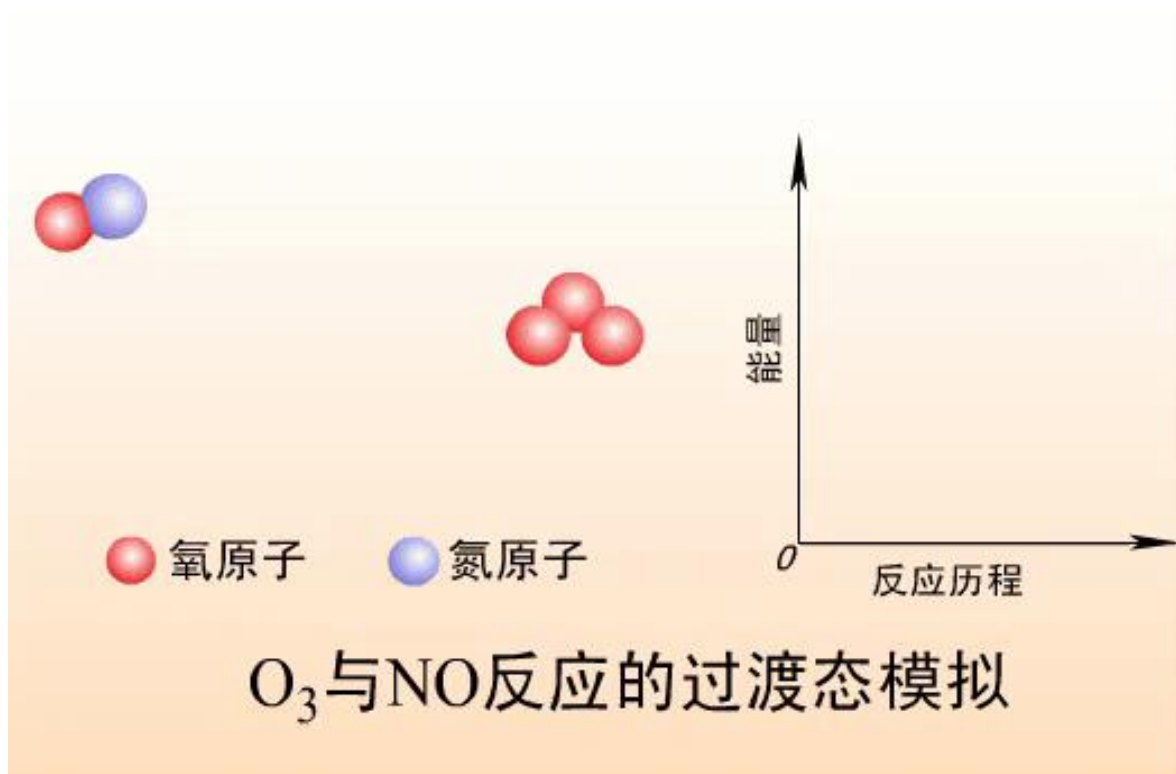
## 6.4.2 活化配合物理论(过渡态理论)

**过渡态理论**是1935年由艾林(Eyring)和波兰尼(Polany)等人提出, 过渡态理论建立在统计热力学和量子力学的基础上。

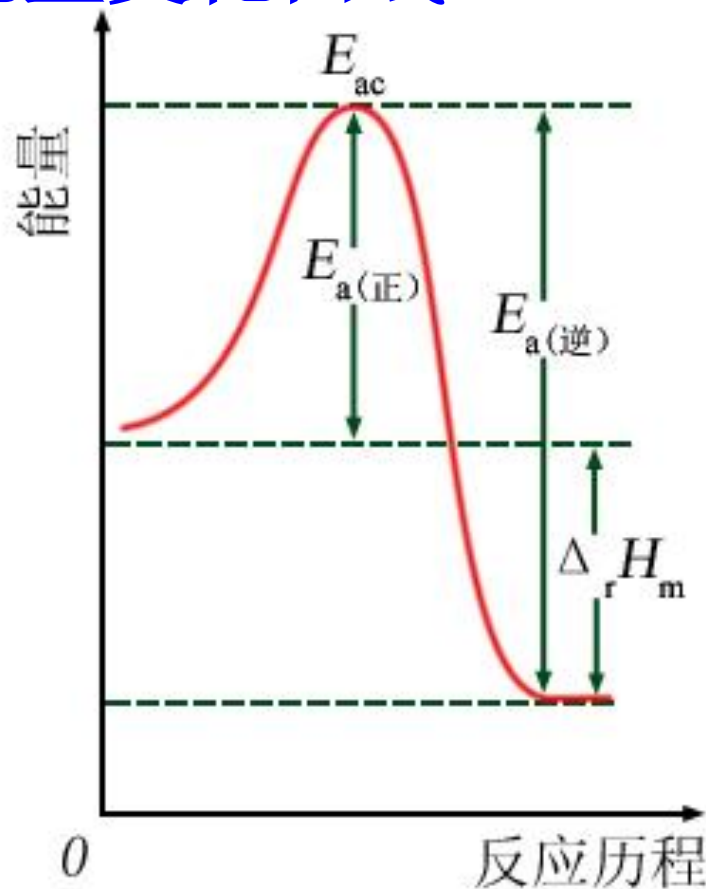
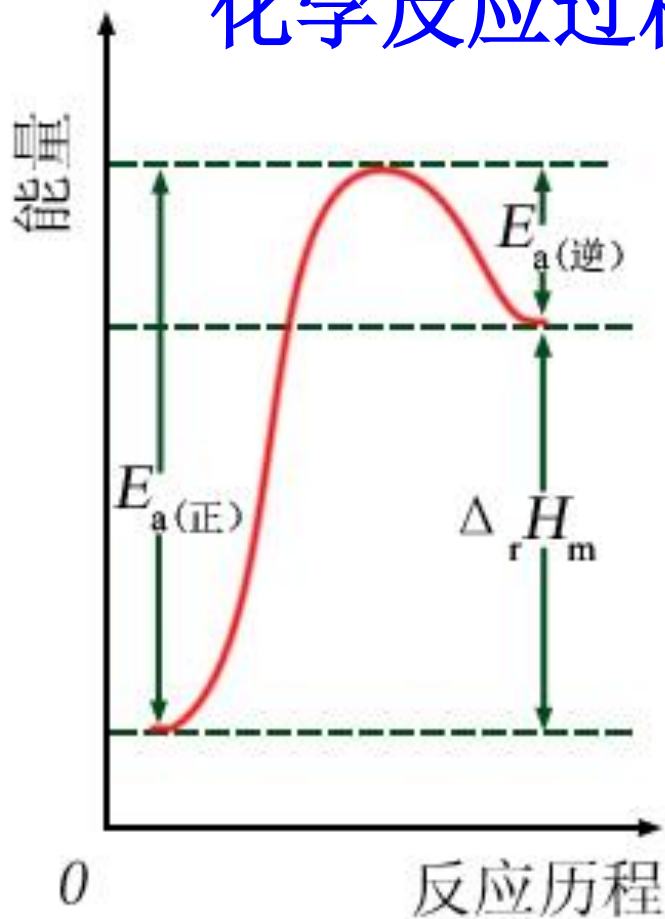
以量子力学对反应过程中的能量变化的研究为依据, 认为从反应物到生成物之间形成了势能较高的**活化配合物**, 活化配合物所处的状态叫**过渡态**。

**活化配合物**: 参加反应的分子间发生有效碰撞时, 生成的一种不稳定的高能态中间化合物

**活化能 $E_a$** : 活化配合物的最低能量与反应物平均能量之差。



# 化学反应过程中能量变化曲线



$$\Delta_r H_m = E_{a(正)} - E_{a(逆)}$$

$E_{a(正)} < E_{a(逆)}$ ,  $\Delta_r H_m < 0$ , 为放热反应;

$E_{a(正)} > E_{a(逆)}$ ,  $\Delta_r H_m > 0$ , 为吸热反应。

## 总结:

- (1)活化能的大小可由实验测定。活化能越小，化学反应速率就越大。
- (2)一般化学反应的活化能在  $40\sim 400$   $\text{kJ mol}^{-1}$  范围，大多在  $60\sim 250$   $\text{kJ mol}^{-1}$  之间。
- (3)活化能  $< 40$   $\text{kJ mol}^{-1}$  反应速率很大，如中和反应；活化能  $> 400$   $\text{kJ mol}^{-1}$  的反应速率就非常小。

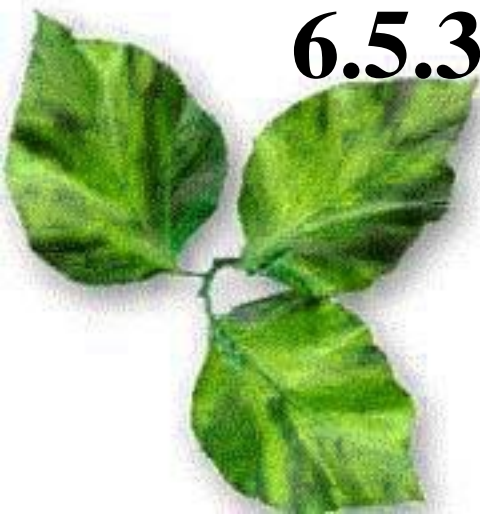


## **§ 6.5 催化剂与催化作用**

**6.5.1 催化剂和催化作用的基本特征**

**6.5.2 均相催化与多相催化**

**6.5.3 酶催化**



## 6.5.1 催化剂和催化作用的基本特征

**催化剂：**存在少量就能加快反应而本身最后并无损耗的物质。

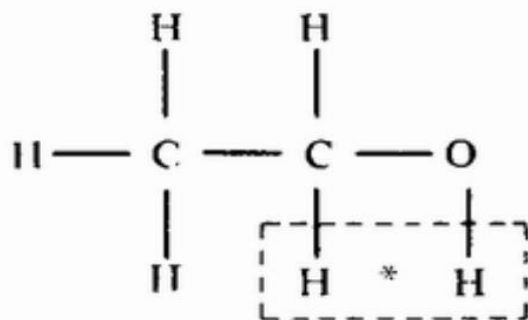
- **IUPAC(1981年)定义：**能够**改变**化学反应速度，而不改变化学反应的热力学平衡位置，其本身在**反应前后质量**和**化学组成**均**不改变**的物质。



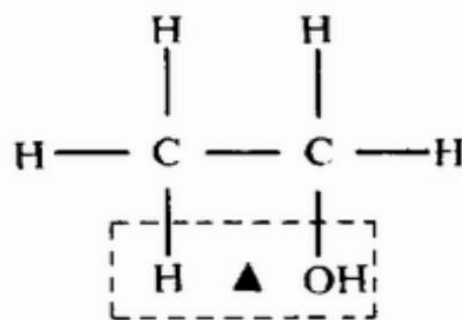


## 催化作用的特点：

- ①只能对热力学上可能发生的反应起作用。
- ②通过改变反应途径以缩短达到平衡的时间。
- ③催化剂有选择性，选择不同的催化剂会有利于不同种产物的生成。



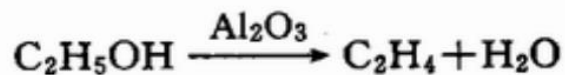
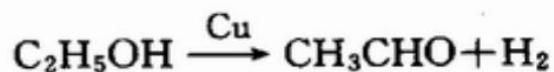
(a)



(b)

\* 代表  $\text{Cu}$  催化剂吸附中心

▲代表  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸附中心



- ④只有在特定的条件下催化剂才能表现活性

## 6.5.2 均相催化与多相催化

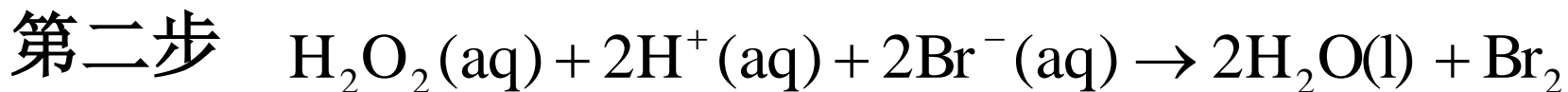
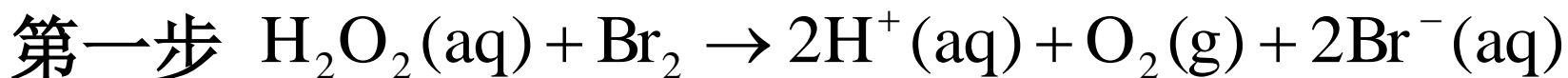
### 1. 均相催化:

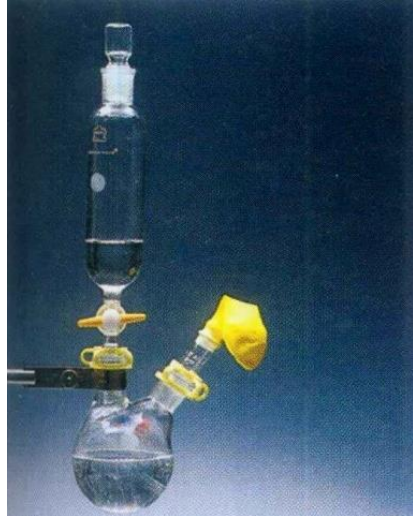
催化剂与反应物种在同一相中的催化反应。

无催化剂时，过氧化氢的分解反应为：

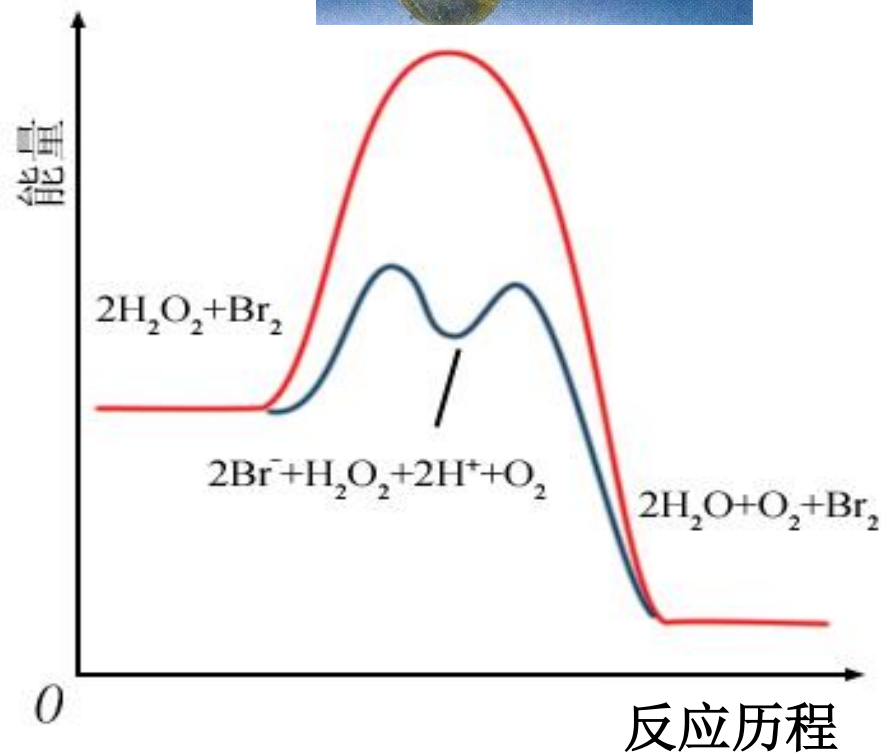
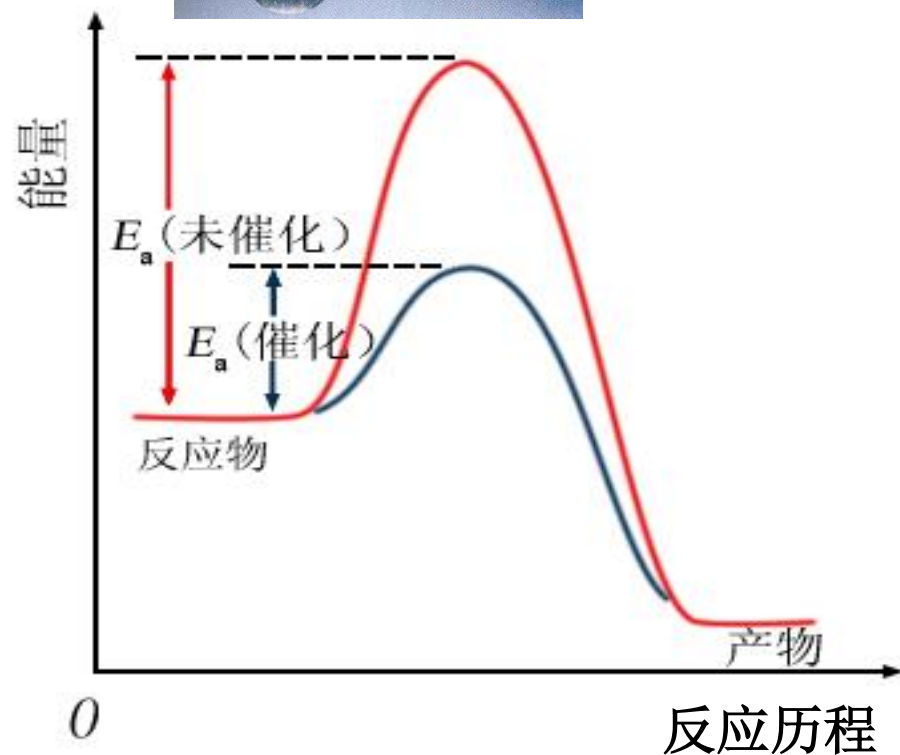
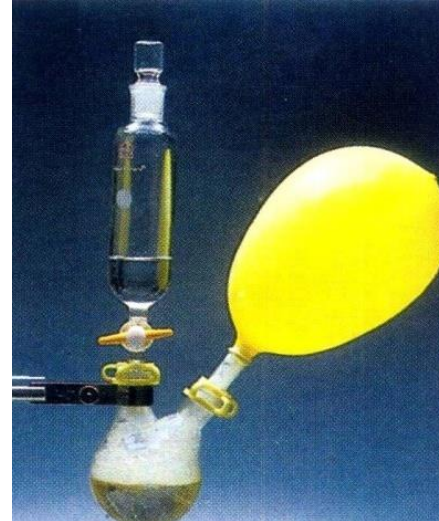


加入催化剂 $\text{Br}_2$ ，可加快 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解，反应机理是：

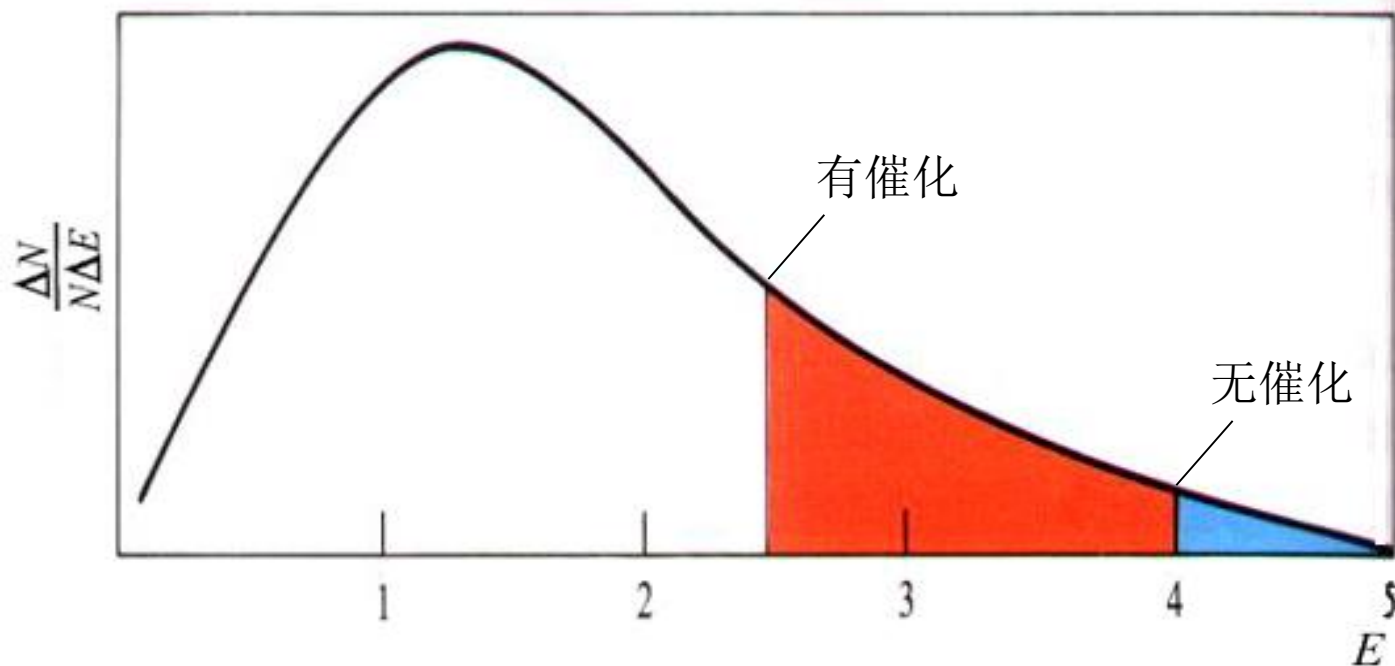




加入催化剂



催化剂对反应活化能的影响



## 活化能降低使活化分子分数增加

实验结果表明，催化剂参与的分解反应，改变了反应机理，降低了反应活化能，增大了活化分子分数，反应速率显著增大。