

第六章 化学反应速率

§ 6.1 反应速率概念

§ 6.2 浓度与反应速率

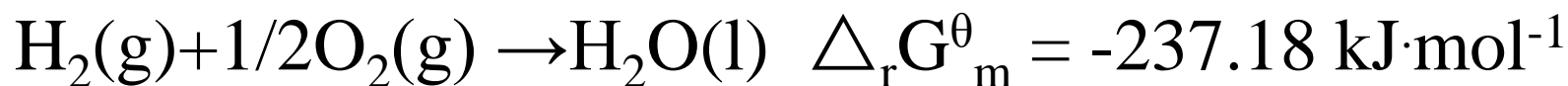
§ 6.3 反应速率理论

§ 6.4 温度与反应速率

§ 6.5 催化剂与反应速率

热力学解决了化学反应的可能性问题， 但化学反应实际上的发生， 却是动力学研究的范畴。

自发过程是否一定进行得很快？



速率相当慢！



反应速率相当快！

热力学  可能性

动力学  可行性

速率和机理是化学动力学研究的核心题。

反应速度因反应而异：



火药爆炸——瞬间

中和反应——几秒

无机材料合成、有机合成、高分子合成——小时

橡胶老化——年

石油、煤的形成——几百万年

§ 6.1 反应速率概念

6.1.1 平均速率

6.1.2 瞬时速率

反应速率概念

化学反应有快有慢，如木材的氧化，点燃则反应极快；而在潮湿空气中的氧化则很慢。

表征快慢，要有速率的概念。

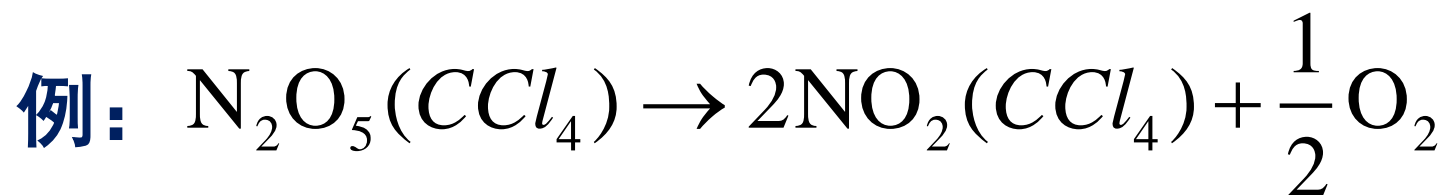
化学反应的速率：**单位时间内浓度的改变量**

单位： $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ， $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$

6.1.1 平均速率

1. 平均速率

某一有限时间间隔内浓度的变化量。



$$\bar{v}(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{c_2(\text{N}_2\text{O}_5) - c_1(\text{N}_2\text{O}_5)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t}$$

N_2O_5 的分解反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

$$-\bar{v}(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t}$$

$$\bar{v}(\text{NO}_2) = \frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t}$$

$$\bar{v}(\text{O}_2) = \frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t}$$

(N_2O_5 是反应物，故要用其减少量，以保证速率为正值，故加上负号)

40 ℃, 5.00mLCCl₄中N₂O₅的分解速率



t/S	$V_{\text{STP}}(\text{O}_2)/(\text{mL})$	$c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$v/\text{mol L}^{-1}\text{S}^{-1}$
0	0.000	0.200	7.29×10^{-5}
300	1.15	0.180	6.46×10^{-5}
600	2.18	0.161	5.80×10^{-5}
900	3.11	0.144	5.21×10^{-5}
1200	3.95	0.130	4.69×10^{-5}
1800	5.36	0.104	3.79×10^{-5}
2400	6.5	0.084	3.04×10^{-5}
3000	7.42	0.068	2.44×10^{-5}
4200	8.75	0.044	1.59×10^{-5}
5400	9.62	0.028	1.03×10^{-5}
6600	10.17	0.018	
7800	10.53	0.012	
∞	11.2	0.0000	

$$t_1 = 0 \text{ s} \quad c_1(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.200 \text{ mol L}^{-1}$$

$$t_2 = 300 \text{ s} \quad c_2(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.180 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\bar{v}(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{0.180 - 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{300 \text{ s}}$$

$$= 6.67 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{同一时间间隔内: } \bar{v}(\text{NO}_2) = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{v}(\text{O}_2) = 3.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

注意：在同一段时间里， $\bar{v}_{\text{N}_2\text{O}_5}$ ， \bar{v}_{NO_2} 和 \bar{v}_{O_2} 反映的是同一问题，但数值并不相等。

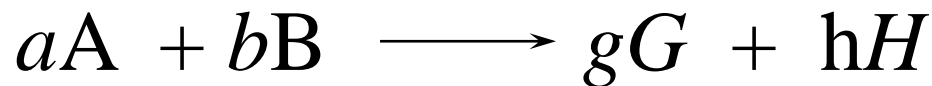
原因：物质前面的化学计量数不一样。

N₂O₅的分解反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} = \frac{1}{1} \cdot \frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t}$$

$$\frac{1}{2} \bar{v}(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{1}{4} \bar{v}(\text{NO}_2) = \bar{v}(\text{O}_2)$$

对于一般的化学反应：



$$-\frac{\Delta c(A)}{a\Delta t} = -\frac{\Delta c(B)}{b\Delta t} = \frac{\Delta c(G)}{g\Delta t} = \frac{\Delta c(H)}{h\Delta t}$$

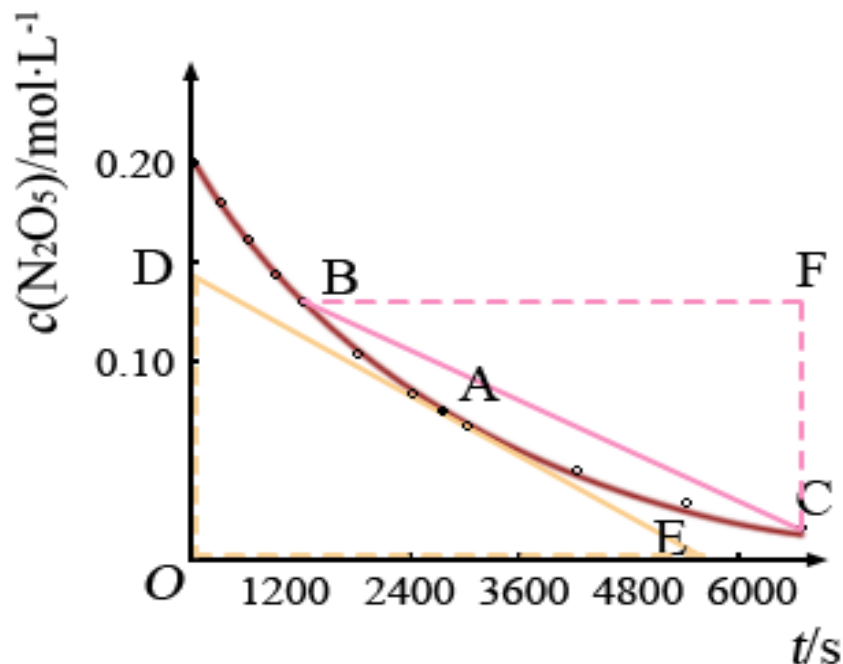
$$\frac{1}{a} \bar{\nu}(A) = \frac{1}{b} \bar{\nu}(B) = \frac{1}{g} \bar{\nu}(G) = \frac{1}{h} \bar{\nu}(H)$$

注意：原则上，用任何一种反应物或生成物的浓度变化均可表示化学反应速率，但通常采用其浓度变化易于测量的那种物质进行研究。

6.1.2 瞬时速率

时间间隔 Δt 趋于无限小时的平均速率的极限。

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



经过A点切线斜率的
负数为2700 s时刻的
瞬时速率。

$$t_1 = 0 \text{ s} \quad c_1(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.144 \text{ mol L}^{-1}$$

$$t_2 = 5580 \text{ s} \quad c_2(\text{N}_2\text{O}_5) = 0 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{A点切线的斜率} = \frac{(0 - 0.144) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(55.8 - 0) \times 10^2 \text{ s}}$$

$$= -2.58 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\nu(\text{N}_2\text{O}_5) = 2.58 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

从瞬时速率的定义，归纳出瞬时速率的求法：

- (1) 做浓度—时间曲线图；
- (2) 在指定时间的曲线位置上做切线；
- (3) 求出切线的斜率(用做图法，求出比值)

对于反应 $\mathbf{aA + bB = g G + hH}$

某时刻的瞬时速率之间的关系如下：

$$\frac{1}{a} \nu(\text{A}) = \frac{1}{b} \nu(\text{B}) = \frac{1}{g} \nu(\text{G}) = \frac{1}{h} \nu(\text{H})$$

最有实际意义和理论意义的瞬时速率是初始速率 ν_0

§ 6.2 浓度与反应速率

—速率方程

6.2.1 基元反应和复杂反应

6.2.2 质量作用定律

6.2.3 化学反应的速率方程

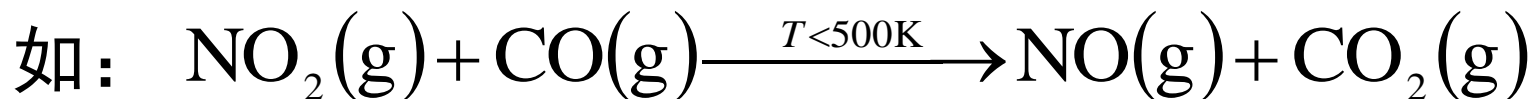
6.2.4 速率常数 k

6.2.5 浓度与时间的定量关系

6.2.1 基元反应和复杂反应

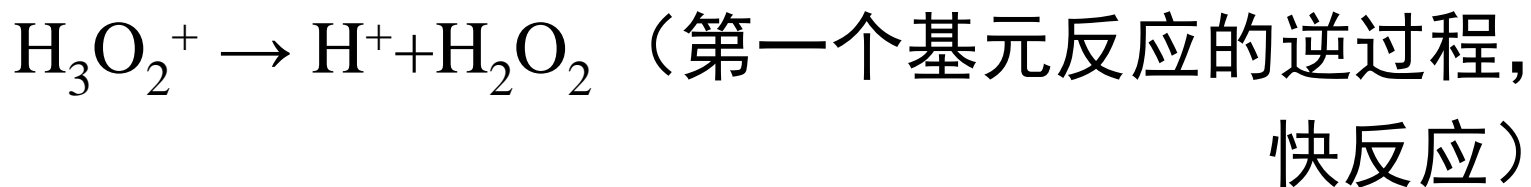
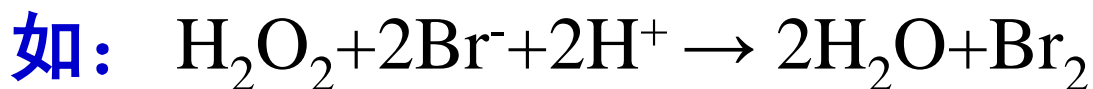
反应机理： 化学反应过程中经历的真实反应步骤。

基元反应： 由反应物分子在有效碰撞中一步生成生成物的反应，也称为简单反应。实验无法检测到的中间产物。



如果正反应是**基元反应**，则其逆反应也必然是**基元反应**，且正逆反应经过同一活化络合物作为过渡态，**称为微观可逆性原理**。

复杂反应：由两个或两个以上的基元反应组合而成的总反应。可用实验检测到**中间产物**的存在,但它被后面的反应消耗掉,因而不出现在总反应方程式中。



由4个基元反应组成

6.2.2 质量作用定律

在空气中即将熄灭的余烬的火柴，放到纯氧中会复燃。说明浓度大的体系，活化分子组的数目比浓度小的体系多，有效碰撞次数增加，反应加快，结果，余烬的火柴复燃。

在基元反应（或在复杂反应的基元步骤）中，反应速率和反应物浓度之间，有严格的数量关系，即遵循质量作用定律。

质量作用定律：基元反应的速率与反应物浓度以其计量数为指数的幂的连乘积成正比。

例： $aA + bB = gG + hH$ 基元反应

则： $v = k C_A^a C_B^b$ 反应速率方程

其中 C_A 、 C_B 表示某时刻反应物的浓度， k 是速率常数。

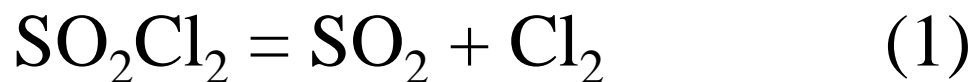
各浓度的指数(**a、b**)，称为该基元反应的**反应级数**。

该反应是 (**a+b**) 级反应。

或，反应对 A 是 a 级的；对 B 是 b 级的。

例题

写出下列基元反应的速率方程，指出反应级数



解答

(1) $\nu = kc_{SO_2Cl_2}$ 一级反应

(2) $\nu = kc_{NO_2}^2$ 二级反应

(3) $\nu = kc_{NO_2}c_{CO}$ 二级反应

或: 反应级数为2

6.2.3 化学反应的速率方程

1. 一般反应：根据实验确定速率方程，并确定反应级数。根据实验步骤，写出下列反应的速率方程，并确定反应级数。



实验 编号	$[A] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$[B] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$r_G / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
1	1.0	1.0	1.2×10^{-2}
2	2.0	1.0	2.4×10^{-2}
3	1.0	2.0	4.8×10^{-2}

由实验1和2得 $v_G \propto [A]^1$

由实验1和3得 $v_G \propto [B]^2$

$$\therefore v_G = k_G [A]^1 \cdot [B]^2 \quad (1)$$

将实验1的数据代入(1)式：

$$k_G = \frac{v_G}{[A][B]^2} = \frac{1.2 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^2} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

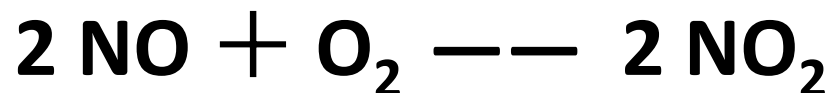
故 (1) 式的速率方程为： $v_G = 1.2 \times 10^{-2} [A][B]^2$

据此可知，反应对 A 是一级，对 B 是二级，反应属三级反应。

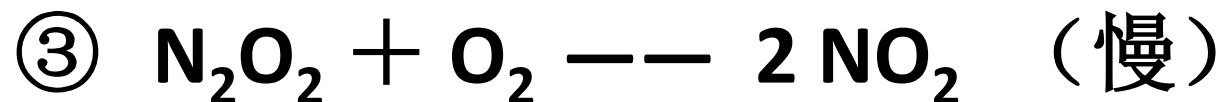
有了速率方程，可求出任何 [A]、[B] 时的反应速率，同样也可求出 v_A ， v_B 和 v_H 。

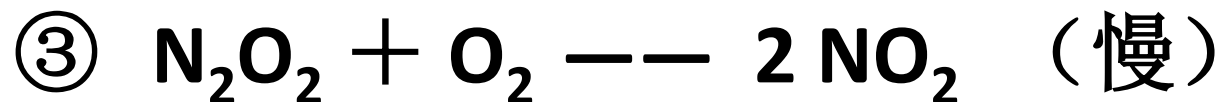
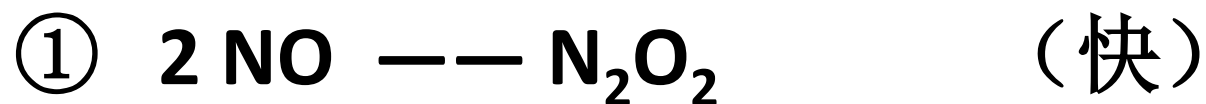
2. 复杂反应的速率方程，还可以根据它的反应机理，即根据各基元步骤写出。

例题



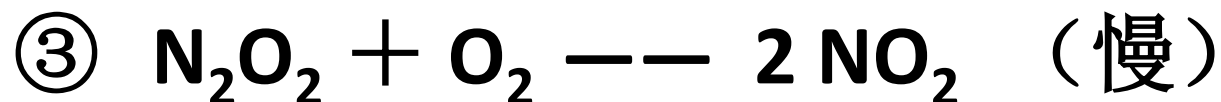
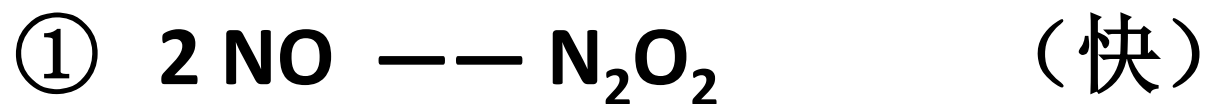
反应历程





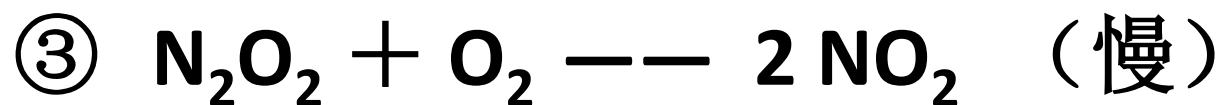
③ 为慢反应，是速控步骤，其速率即为总反应的速率，故

$$v = k_3 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2)$$



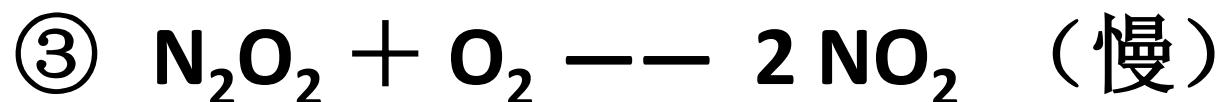
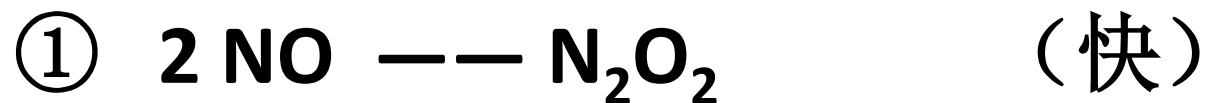
平衡假设法 可逆快反应 ①
和 ② 始终保持正逆反应速率相等
的平衡状态,

故 $\nu_1 = \nu_2$



$$\nu_1 = \nu_2$$

即 $k_1 [c(\text{NO})]^2 = k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2)$



$$c(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1}{k_2} c(\text{NO})^2$$

将其代入 $v = k_3 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2)$

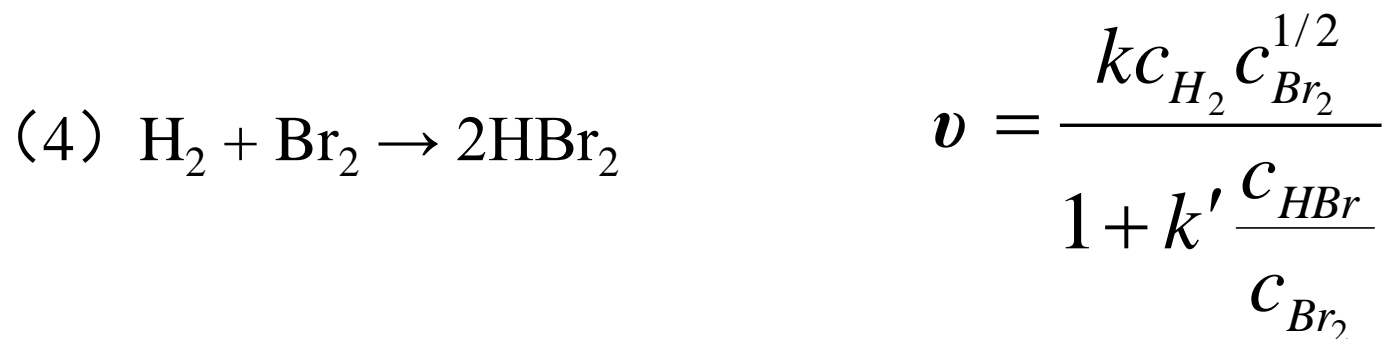
得
$$\nu = \frac{k_3 k_1}{k_2} [c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2)$$

令
$$k = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

总速率方程
$$\nu = k [c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2)$$

例题

根据给出的速率方程，指出反应级数。



解答：

(1) 0级反应；

(2) $5/2$ 级，对 CO 是一级，对 Cl_2 是 $3/2$ 级；

(3) $3/2$ 级，对 H_2 是一级，对 Cl_2 是 $1/2$ 级；

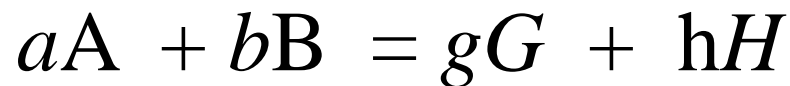
(4) 对具有形式速率方程的反应，级数有意义；

对于(4)的非规则速率方程，反应级数无意义。

概括：

反应级数可以是零、分数，有时也无意义。

对于一般的化学反应：



速率方程：
$$v = k c_A^m c_B^n$$

α, β —反应级数：若 $m=1$ ，A为一级反应； $n=2$ ，B为二级反应，则 $m+n=3$ ，总反应级数为3。 m, n 必须通过实验确定其值。通常 $m \neq a, n \neq b$ 。

k —反应速率系数： k 不随浓度而变，但受温度的影响，通常温度升高， k 增大。

化 学 计 量 方 程	速 率 方 程	反 应 级 数
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$	$v = kc_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2}$	1+1
$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$	$v = kc_{\text{NO}}^2c_{\text{O}_2}$	2+1
$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$v = kc_{\text{NO}}^2c_{\text{H}_2}$	2+1
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 3\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow$ $2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_3^-(\text{aq})$	$v = kc_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}c_{\text{I}^-}$	1+1
$5\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow$ $3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	$v = kc_{\text{Br}^-}c_{\text{BrO}_3^-}c_{\text{H}^+}^2$	1+1+2

小结

反应级数（基元反应、复杂反应）可以是零、整数、分数。

6.2.4 速率常数 k

1. 速率常数 k 的意义

在形式速率方程： $v_i = k_i c_A^m c_B^n$

k_i 表示当 C_A 、 C_B 均处于 1 时的反应速率，也称为比速率。

k_i 是常数，在反应过程中，不随浓度而改变；

k_i 是温度的函数。

（温度对速率的影响，体现在对 k_i 的影响上。）

2. k_i 之间的关系

用不同物质的浓度改变表示速率时, k_i 值不同。

由 $v_i = k_i c_A^m c_B^n$, 同一时刻, 显然 C_A 、 C_B 应该对应相同, v_i 的不同, 是由 k_i 不同引起的。

$$\frac{1}{a} v(A) = \frac{1}{b} v(B) = \frac{1}{g} v(G) = \frac{1}{h} v(H)$$

$$\therefore \frac{1}{a} k_a = \frac{1}{b} k_b = \frac{1}{g} k_g = \frac{1}{h} k_h$$

3. k_i 的单位

k_i 做为比例系数, 不仅要使等式两侧数值相等, 而且, 物理学单位也要一致。

0级反应, $v_i = k_i$, k_i 单位和 v_i 的一致, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

1级反应, $v_i = k_i[A]$, $k_i = \frac{v_i}{[A]}$, 单位 s^{-1}

2级反应, $v_i = k_i[A]^2$, $k_i = \frac{v_i}{[A]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2}$

单位: $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

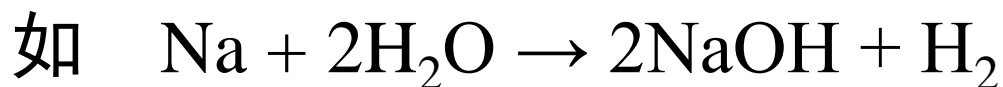
n 级反应, k_i 的单位 $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-(n-1)} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{dm}^{3(n-1)} \cdot \text{mol}^{-(n-1)} \cdot \text{s}^{-1}$

根据给出的反应速率常数, 可以判断反应的级数。

4. 速率方程的说明

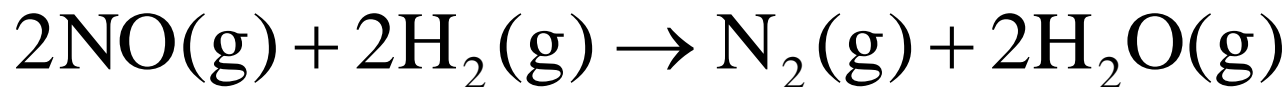
在速率方程中，只写有变化的项。

固体物质、大量存在的 H_2O 不写。

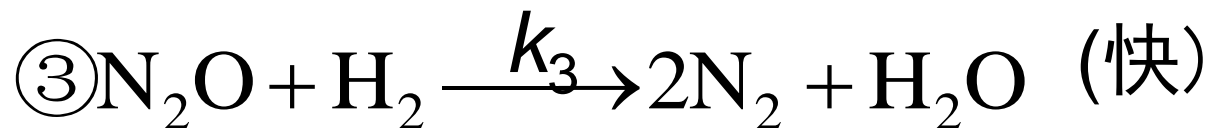
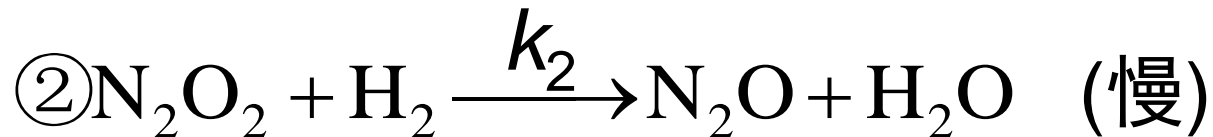
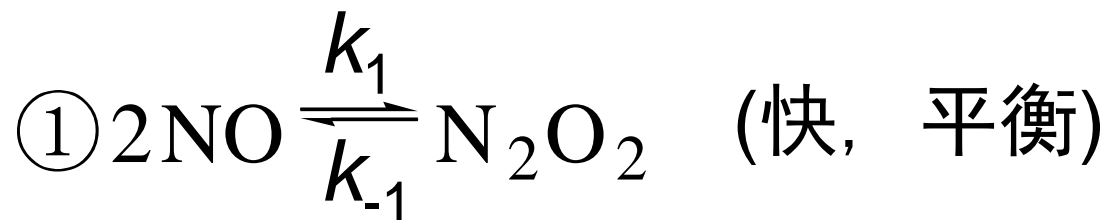


按基元反应: $v_i = k_i$

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)

$$v = k_2 c_{N_2O_2} c_{H_2}$$

N_2O_2 是中间产物，根据第一步的快速平衡，

则 $k_1 c_{NO}^2 = k_{-1} c_{N_2O_2}$

$$c_{N_2O_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_{NO}^2$$

代入 $v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_{NO}^2 c_{H_2} = k c_{NO}^2 c_{H_2}$

该反应对NO是二级反应，对 H_2 是一级反应。

6.2.5 浓度与时间的定量关系

N_2O_5 在 CCl_4 中的分解速率方程: $v(\text{N}_2\text{O}_5) = kc_{\text{N}_2\text{O}_5}$

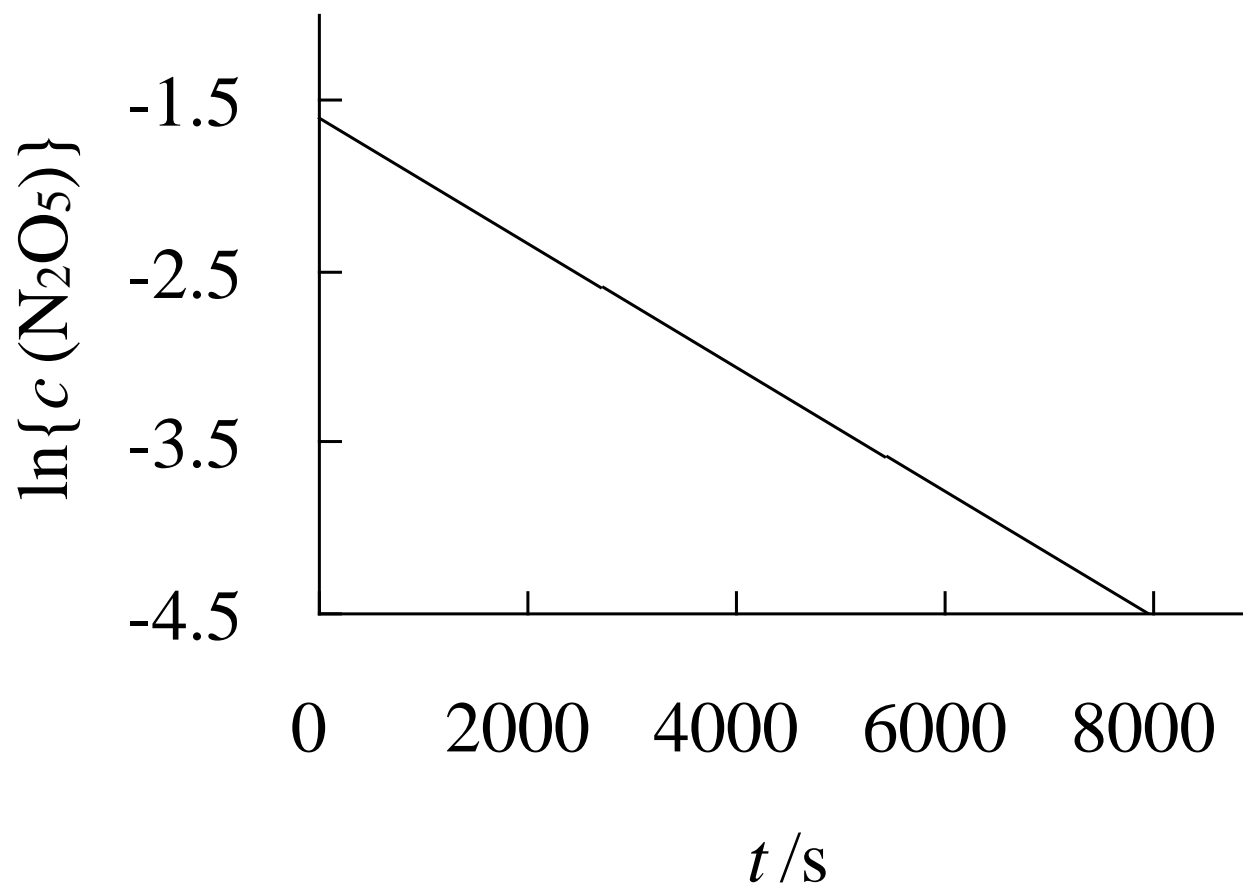
亦可为: $-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = kc_{\text{N}_2\text{O}_5}$ $-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{c_{\text{N}_2\text{O}_5}} = kdt$

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

一级反应通式: $\ln \frac{c_t(A)}{c_0(A_0)} = -kt$

或: $\ln c_t(A) = -kt + \ln c_0(A_0)$

$\ln c$ - t 关系应为直线



半衰期 (Half-life):

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:

$$\ln \frac{c_{t_{1/2}}}{c_0} = -kt_{1/2}$$

$$c_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} c_0$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

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

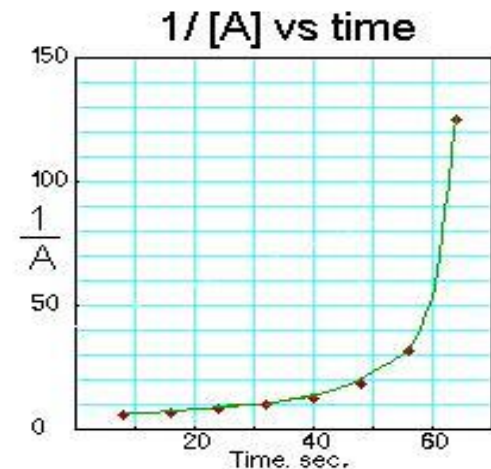
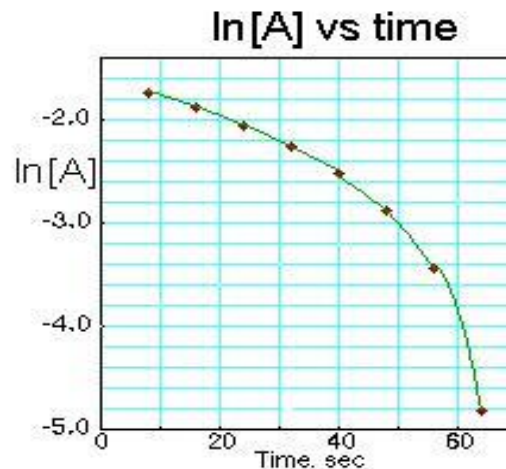
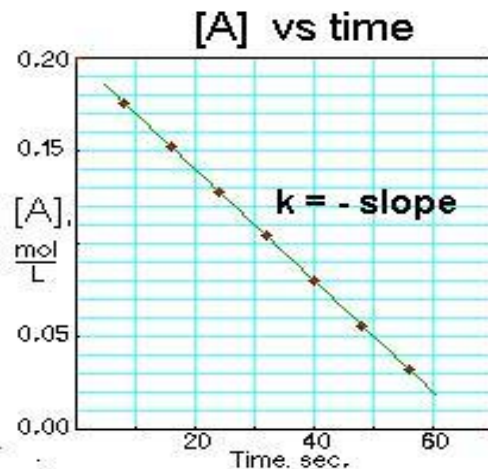
零级反应

$$v = -\frac{dc_A}{dt} \quad -\frac{dc_A}{dt} = k \quad -dc_A = kdt$$

$$-\int_{A_0}^{A_t} dc_A = k \int_0^t dt \quad c_A - c_{A_0} = -kt \quad c_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} c_0$$

Half-life for zero order

$$t_{1/2} = \frac{c_{A_0}}{2k}$$



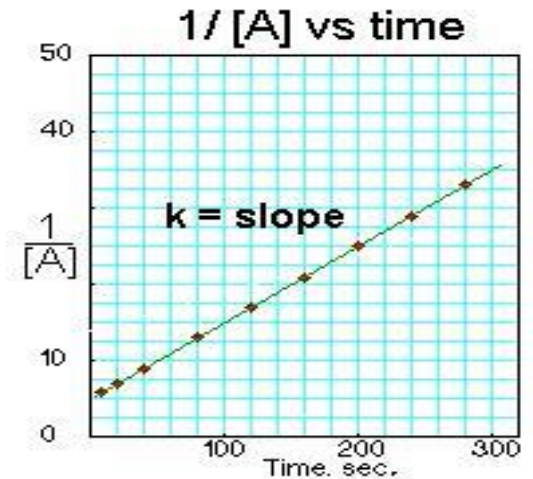
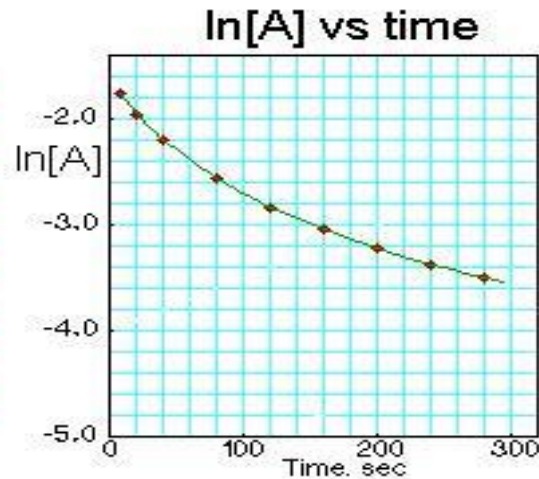
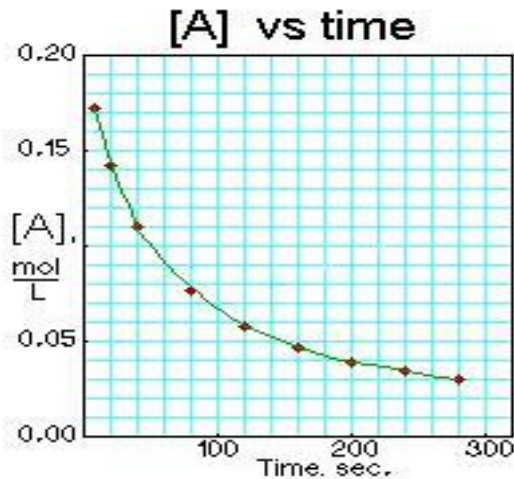
二级反应

$$v = -\frac{dc_A}{dt} \quad -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \quad -\int_{A_0}^{A_t} \frac{dc_A}{c_A^2} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c_{A_t}} - \frac{1}{c_{A_0}} = kt$$

二级反应半衰期

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A_0}}$$



零级、一级、二级反应的速率方程总结：

c 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	$v = k$	$c_A = -kt + c_{A_0}$	$c_t(A)$	$-k$	$\frac{c_{A_0}}{2k}$
1	$v = kc$	$\ln c_t(A) = -kt + \ln c_0(A_0)$	$\ln c_t(A)$	$-k$	$\frac{0.693}{k}$
2	* $v = kc_{A_2}^2$	$\frac{1}{c_{A_t}} = kt + \frac{1}{c_{A_0}}$	$\frac{1}{c_t(A)}$	k	$\frac{1}{kc_{A_0}}$

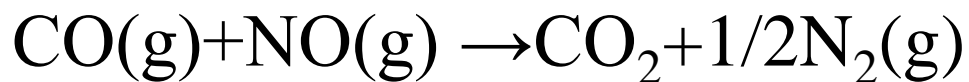
*仅适用于只有一种反应物的二级反应。

§ 6.3 反应速率理论

6.3.1 碰撞理论

6.3.2 过渡状态理论

消除汽车尾气的污染，可采用如下的反应：



$$\Delta_r G_m^\theta = -334 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反应的可能性足够大，但反应速率不够快，不能在尾气管中完成，散到大气中，造成污染。

有些反应，如橡胶的老化，人们又常常希望它慢一些。

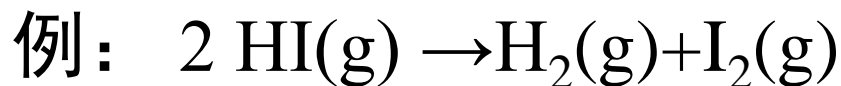
研究速率理论是完全必要的。

6.3.1 碰撞理论

(1918年, Lewis提出)

反应物分子之间的碰撞是化学反应的先决条件。

碰撞次数越多, 反应速度越大。



反应物浓度: $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

反应温度: 973 K

分子的碰撞总次数为: $3.5 \times 10^{28} \text{ 次} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (理论计算)

计算反应速率: $v = 3.5 \times 10^{28} / 6.02 \times 10^{23} = 5.8 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

实际反应速率: $v = 1.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

原因何在?

有效碰撞

分子无限接近时，要克服分子间斥力，这就要求分子具有足够的运动速度，即**能量**。

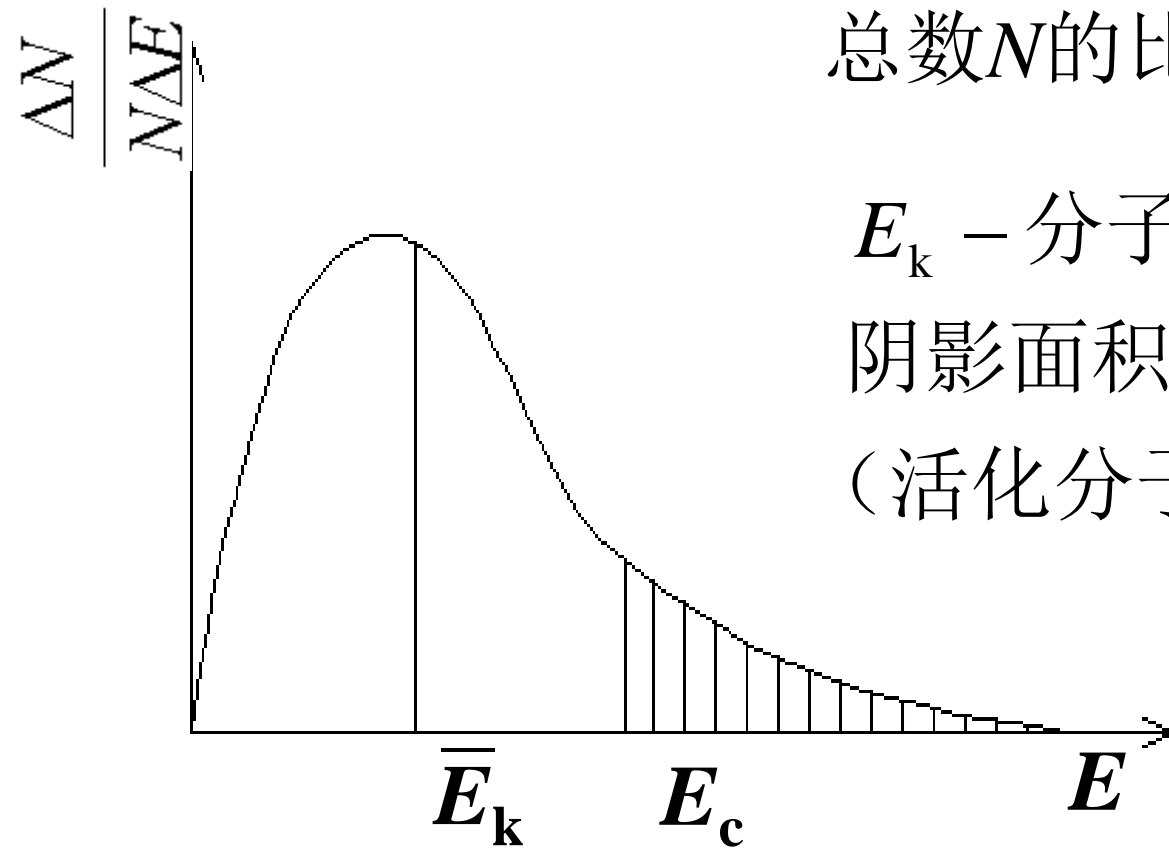
具备足够的能量是分子有效碰撞的必要条件。

将具备足够能量（碰撞后足以反应）的反应物分子组，称为**活化分子组**。

能发生有效碰撞的活化分子具有的能量，称为**活化能**， **E_a** 表示，单位 kJ mol^{-1}

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

单位能量区间的分子数 ΔN 与分子
总数 N 的比值（分子分数）



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

具有活化能和活化能以上的分子数：
(符合波尔兹曼分布)

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

f 能量因子：是能量满足要求的碰撞占总碰撞次数
的分数

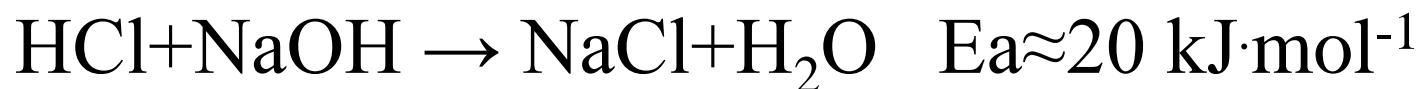
E_a 活化能、 e 自然对数的底

R 气体常数、 T 绝对温度

不同类型的反应，活化能差别很大。



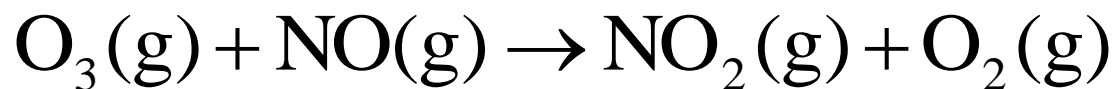
中和反应：



发生反应的两个基本前提：

- 发生碰撞的分子应有足够高的能量
- 碰撞的几何方位要适当

仅具有足够能量尚不充分，分子有构型，所以碰撞方向还会有所不同。以气相反应为例：



方式a:

碰撞方式是无效的。

方式b:

碰撞有利于反应的进行。

若单位时间、单位体积中碰撞的总次数为 $Z \text{ mol}$ ，
取向适合的有效碰撞占总碰撞次数的分数为 p ，则

反应速率可表示为：

$$\bar{v} = Zpf$$

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

p 为取向因子， f 为能量因子

$$\bar{v} = Zpe^{-\frac{E_a}{RT}}$$

E_a 越大，活化分子组数则越少，有效碰撞分数越小，故**反应速率越慢**。

（在碰撞理论中， **E_a** 与温度无关。）

6.3.2 过渡状态理论

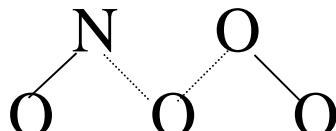
(三十年代, Eyring提出)

过渡状态理论：量子力学和统计力学为基础。

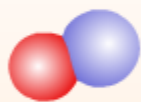
过渡状态理论认为：

当具有足够能量的分子相遇时，分子的化学键发生重排，得到一个中间过渡态，即势能较高的活化络合物。因此也称为活化络合物理论。

如反应： $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

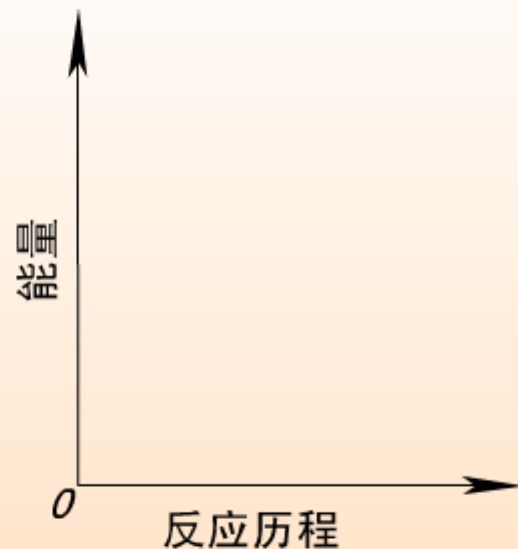
其活化络合物为 ，具有较高的势能 E_{ac} 。

它很不稳定，很快分解为产物分子 NO_2 和 O_2 。



● 氧原子

● 氮原子

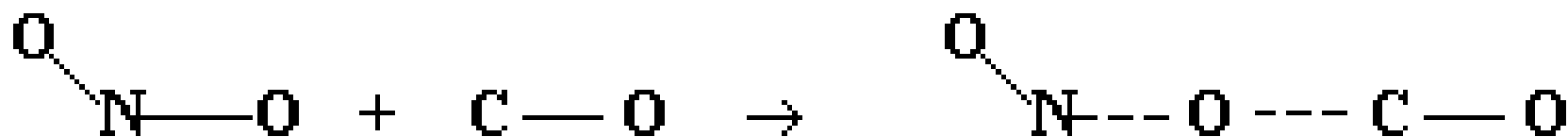


O_3 与NO反应的过渡态模拟

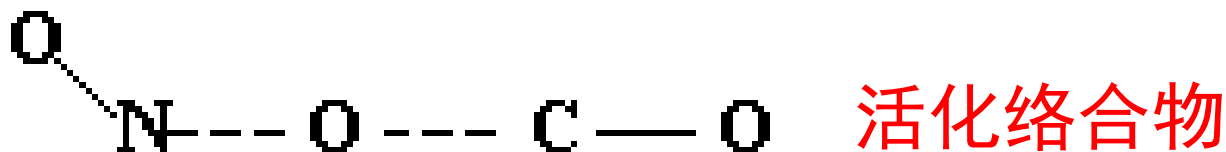


1. 活化络合物

当反应物分子接近到一定程度时，分子的键连关系将发生变化，形成一中间过渡状态。



N—O 部分断裂，C—O 部分形成，此分子的能量主要表现为势能。



活化络合物能量高，不稳定。它既可以分解为产物；也可以分解为原来的反应物。

反应速率决定于：

- (1) 活化络合物的浓度，
- (2) 活化络合物分解的几率，
- (3) 活化络合物的分解速率。

2. 反应进程 — 势能图

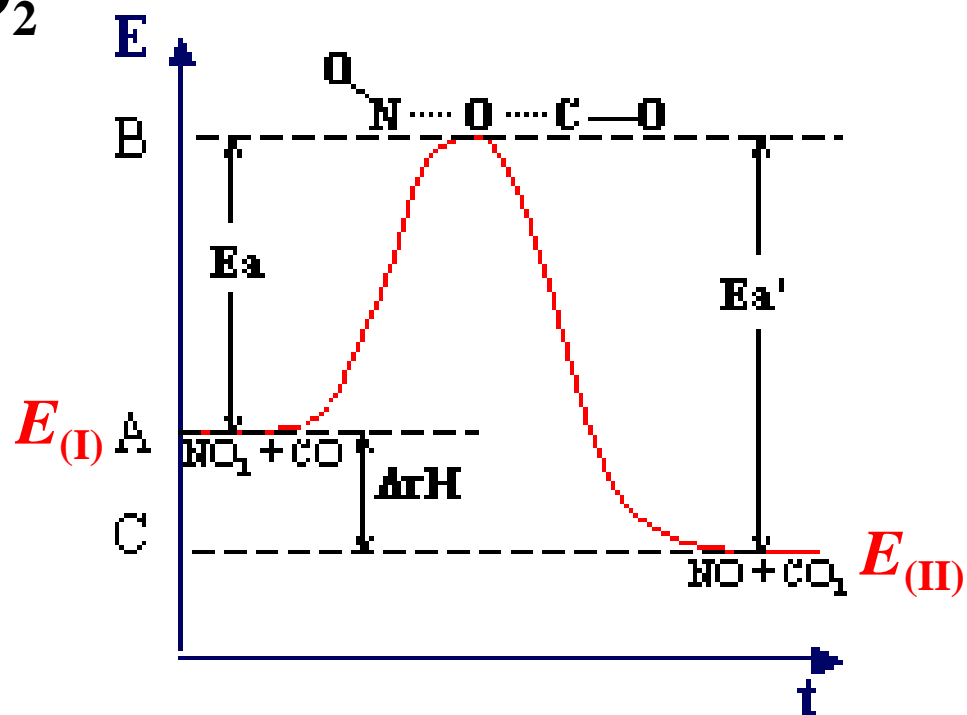
应用过渡态理论讨论化学反应时，可将反应过程中体系势能变化情况表示在反应进程 — 势能图上。



A: 反应物的平均能量 $E_{\text{(I)}}$;

B: 活化络合物的能量 E_{ac} ;

C: 产物的平均能量 $E_{\text{(II)}}$



$E_{(I)}$ —反应物(始态)势能

$E_{(II)}$ —生成物(终态)势能

正反应的活化能 $E_{a(\text{正})} = E_{ac} - E_{(I)}$

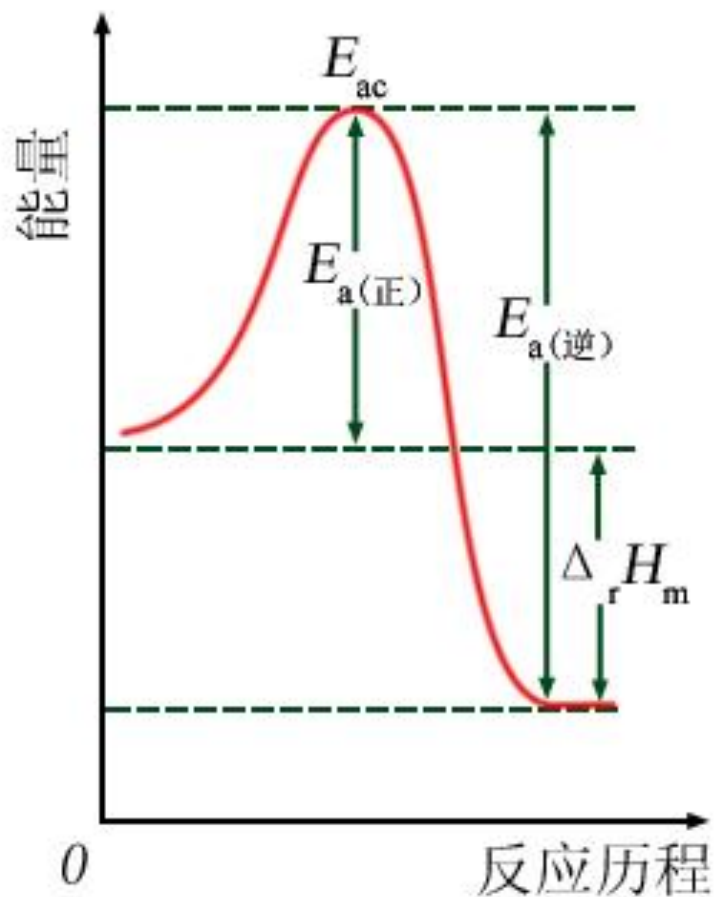
逆反应的活化能 $E_{a(\text{逆})} = E_{ac} - E_{(II)}$

$$\Delta_r H_m = E_{(II)} - E_{(I)} = [E_{ac} - E_{a(\text{逆})}] - [E_{ac} - E_{a(\text{正})}]$$

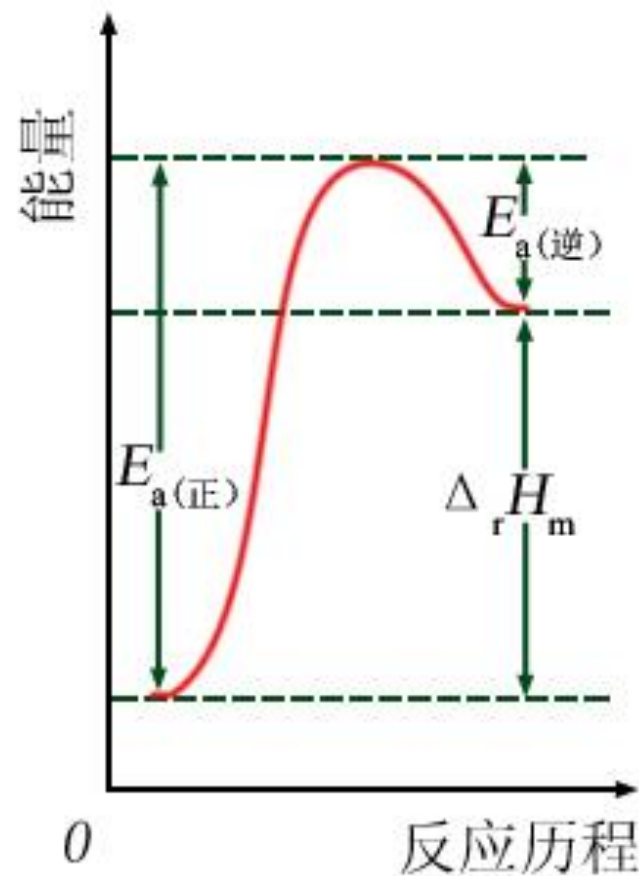
$$\Delta_r H_m = E_{a(\text{正})} - E_{a(\text{逆})}$$

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

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



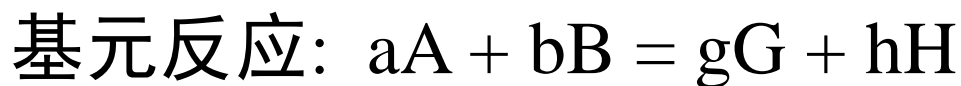
$E_{a(正)} < E_{a(逆)}$,
 $\Delta_r H_m < 0$, 放热反应;



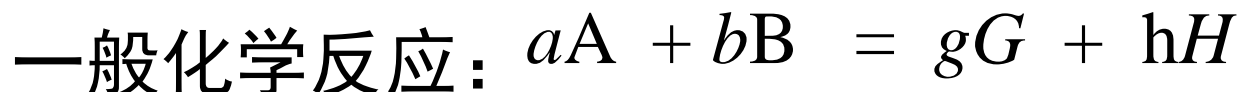
$E_{a(正)} > E_{a(逆)}$,
 $\Delta_r H_m > 0$, 吸热反应。

小 结

浓度对反应速率的影响：



速率方程： $v = k C_A C_B^b$ (质量作用定律)



速率方程： $v = k C_A^m C_B^n$ m, n —反应级数

反应速率理论

碰撞理论： $\bar{v} = Z p e^{-\frac{E_a}{RT}}$

过渡状态理论： $\Delta_r H_m = E_{a(\text{正})} - E_{a(\text{逆})}$

§ 6.4 温度对反应速率的影响

6.4.1 Arrhenius (阿仑尼乌斯)公式

6.4.2 活化能

6.4.1 Arrhenius (阿仑尼乌斯)公式

温度对反应速率的影响是很显然的。

如： $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_r G_m^\theta = -237.18 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该反应，在常温反应速度非常慢
870 K，迅速反应，发生爆炸。

荷兰科学家范特霍夫 (Van't Hoff) 提出，
温度每升高 10 K，反应速度一般增加到原来的 2~4 倍。这被称作 **Van't Hoff 规则**。

T 升高，分子的平均能量升高，有效碰撞增加，故速率加快。



反应速率方程 $v = kc_A^m c_B^n$

k 和 c_B 影响反应速率

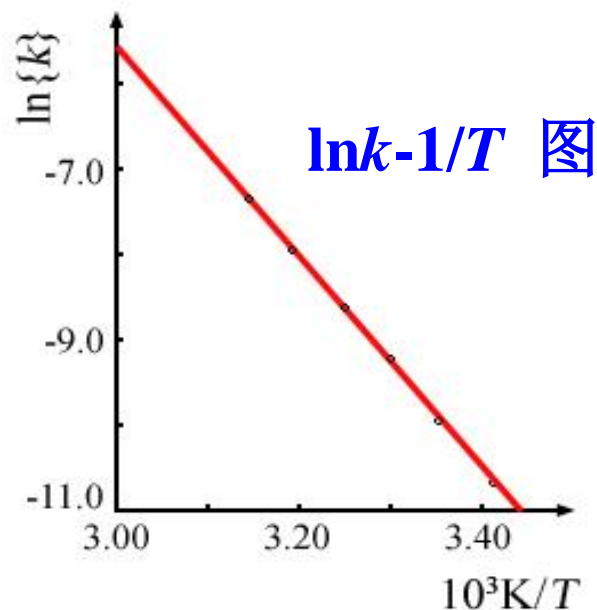
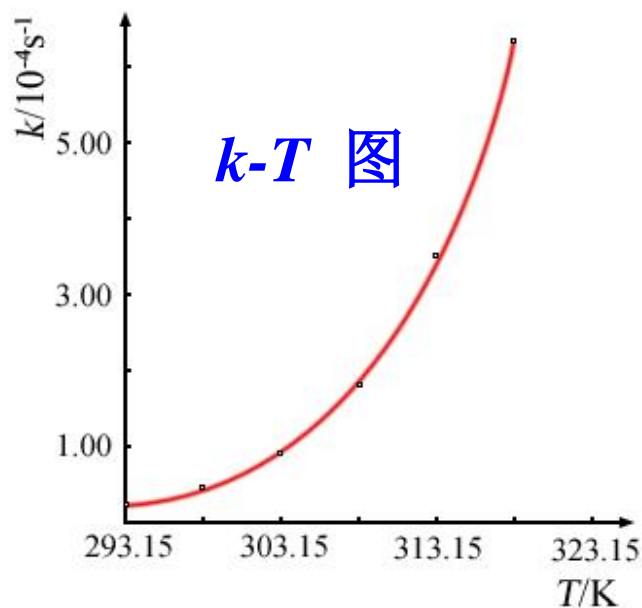
k 与温度有关， T 增大，一般 k 也增大，但

$k \sim T$ 不是线性关系。

$\text{N}_2\text{O}_5(\text{CCl}_4) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{CCl}_4) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 不同温度下的 k 值

T/K	k/s^{-1}	$1/T$	$\ln k$
293.15	0.235×10^{-4}	3.41×10^{-3}	-10.659
298.15	0.469×10^{-4}	3.35×10^{-3}	-9.967
303.15	0.933×10^{-4}	3.30×10^{-3}	-9.280
308.15	1.82×10^{-4}	3.25×10^{-3}	-8.612
313.15	3.62×10^{-4}	3.19×10^{-3}	-7.924
318.15	6.29×10^{-4}	3.14×10^{-3}	-7.371

k - T 关系图:



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

直线的斜率为 $-\frac{E_a}{R}$ 直线的截距为 $\ln A$

Arrhenius 经验公式

指数式: $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

对数式: $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \lg A$

常用对数: $\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$

式中: k 速率常数; E_a 活化能; R 气体常数

T 绝对温度; e 自然对数底, $e = 2.71828$,

$$\lg e = 0.4343 = 1/2.303$$

A 指前因子, 单位同 k 。

二、Arrhenius 公式的应用

1. 已知 T_1 — k_1 , T_2 — k_2 , 求 E_a

$$T = T_1 \quad \ln k_1 = -E_a / RT_1 + \ln A$$

$$T = T_2 \quad \ln k_2 = -E_a / RT_2 + \ln A$$

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⁻¹ 之间，多数为60~250 kJ mol⁻¹ 。

2.由 E_a 计算反应速率系数

例题



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 338.15K 时的 k_3 。

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

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

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

三、对 *Arrhenius* 公式的进一步分析

1. 在 $k = Ae^{-E_a/RT}$, 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°C , k 将增大 2~10 倍;

3. 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。

4. 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。

例题

反应: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$

$A = 1.6 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$, $E_a = 246.9 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

求700K时的 k 。

由 Arrhenius 指数式得:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = 1.6 \times 10^{14} e^{-\frac{246.9 \times 10^3}{8.314 \times 700}} = 6.02 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$$

710K时, $k_{710} = 1.09 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

温度升高了10K, 速率增大1.8倍。

若比较 从500 到 510K, k 增大 3.2 倍。

上述计算表明, Van't Hoff 规则是有一定基础的。重要的是, 对于一个反应, E_a 一定时, 在较低的温度区间, 如500-510 K, 温度对速率的影响较大。而在高温区间, 如700-710 K, 影响要小些。

根据 Arrhenius 公式，知道了反应的 E_a ， A 和某温度 T_1 时的 k_1 ，即可求出任意温度 T_2 时的 k_2 。

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$$

$$\lg k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_1} + \lg A \quad (1)$$

$$\lg k_2 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + \lg A \quad (2)$$

(2)-(1)得

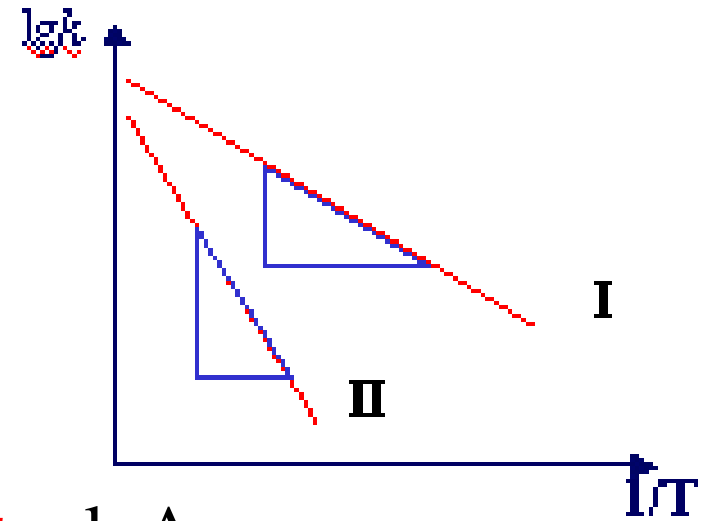
$$\lg \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

6.4.2 活化能

由公式： $\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$

做 $\lg k$ -- $(1/T)$ 图，得一直线，

其斜率为： $-\frac{E_a}{2.303R}$ ；截距为： $\lg A$



对 E_a 不相等的两个反应，做 2 个 $\lg k$ - $1/T$ 曲线，

直线 I 的斜率绝对值小，反应 I 的 E_a 小

直线 II 的斜率绝对值大，反应 II 的 E_a 大。

活化能 E_a 大的反应，其速率随温度变化显著。

例题

已知反应： $2\text{NOCl} \longrightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$

$$T_1=300\text{K}, \quad k_1=2.8 \times 10^{-5} \text{ dm mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T_2=400\text{K}, \quad k_2=7.0 \times 10^{-5} \text{ dm mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

求：反应的活化能 E_a ，并求指前因子 A 。

解答

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = \frac{2.303R \lg \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$= \frac{2.303 \times 8.314 \lg \frac{7.0 \times 10^{-1}}{2.8 \times 10^{-5}}}{\frac{1}{300} - \frac{1}{400}} = 101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_1} + \lg A \quad A = 1.07 \times 10^{13} (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

§ 6.5 反应速率概念

6.5.1 催化剂

6.5.2 均相催化、多相催化、酶催化

6.5.3 催化反应的特点

6.5.1 催化剂

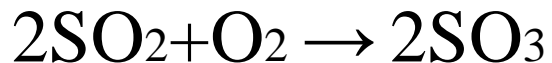
催化剂：

在反应中，反应物的数量和组成不变，能改变反应速率的物质，叫**催化剂**。

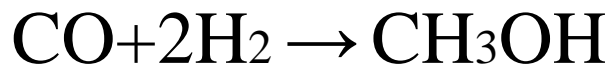
催化剂改变反应速率的作用，称为**催化作用**。

有催化剂参加的反应，称为**催化反应**。

如： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ Fe



a) V_2O_5 b) NO_2 c) Pt



$\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 。

氮、氢合成氨（Ammonia）

的工业化生产曾是一个较难的课题，从第一次实验室研制到工业化投产，约经历了150年的时间。

1795年有人试图在常压下进行氨合成，后来又有人在50个大气压下试验，结果都失败了。

19世纪下半叶，物理化学的巨大进展，使人们认识到由氮、氢合成氨的反应是可逆的，增加压力将使反应推向生成氨的方向；提高温度会将反应移向相反的方向，然而温度过低又使反应速度过小；因此**催化剂对反应将产生重要影响。**

1900年，法国化学家勒夏特列，
利用平衡移动的基础进行理论
计算，认为 N_2 和 H_2 在高压下可
以直接化合生成氨。他用实验
来验证，但在实验过程中发生
了爆炸。后发现他用的氢气含
有氧气。



Le Chatelier
法国化学家
1850-1936



Nernst

德国物理化学家

稍后，德国化学家能斯特通过理论计算，认为合成氨是不能进行的。后来发现，他在计算时误用一个热力学数据，以致得到错误的结论。

德国化学家弗里茨 哈伯（Fritz Haber），对合成氨进行全面系统的研究和实验，终于在1908年在实验室用 N_2 和 H_2 在 500°C 、250个大气压（351Kpa）下合成氨，产率为10-20%。1913年建成了第一个合成氨工厂。（1908年申请专利）

哈伯获得1918年诺贝尔化学奖。



弗里茨 哈伯
德国化学家

根据哈伯（Fritz Haber）的工艺流程，他们生产出大量廉价的原料氮气、氢气。通过试验，他们认识到钨虽然是非常好的催化剂，但是它难于加工，因为它与空气接触时，易转变为挥发性的四氧化物，另外这种稀有金属在世界上的储量极少。哈伯建议的第二种催化剂是铀。铀不仅很贵，而且对痕量的氧和水都很敏感。

为寻找高效稳定的催化剂，两年间他们进行了多达6500次试验，测试了2500种不同的配方，最后选定了含**铅镁促进剂的铁催化剂**。

开发适用的高压设备也是工艺的关键。当时能受得住200个大气压的低碳钢，却害怕氢气的脱碳腐蚀。

博施(Carl Bosch)，德国化学工程专家。他受德国巴登苯胺和苏打公司的委托，将哈伯的合成氨研究成果付诸实施于大规模的工业化生产，发展了哈伯的研究成果。他用了5年的时间，进行了上万次的试验，才确定了适合于合成氨用的催化剂。他研制建造了能耐高温和高压并能长期使用和操作简便的合成氨装置。

1910年，博施为巴登苯胺和苏打公司建立了世界上第一座合成氨试验工厂，1913年又建立起年产7000吨工业规模的合成氨厂。第一次世界大战后，世界许多国家引进了哈伯—博施法生产合成氨。



Bosch

获得1931年诺贝尔化学奖。

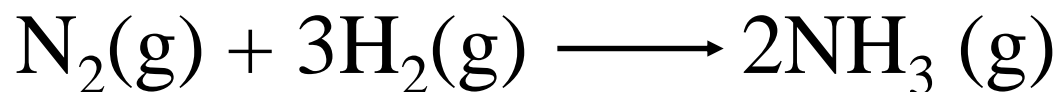
到1914年爆发**第一次世界大战**（1914-1918），哈伯已为德国建成了无数个大大小小的合成氨工厂，有了合成氨工业，就可以将**氨氧化为硝酸盐**以保证火药的生产。因而导致并蔓延了这场殃祸全球的世界大战。这就是第一次世界大战德国为什么能够坚持这么久的不解之谜谜底。

赞扬哈伯的人说：他是天使，为人类带来丰收和喜悦，是用空气制造面包的圣人；诅咒他的人说：他是魔鬼，给人类带来灾难、痛苦和死亡，针锋相对、截然不同的评价。

[第一次世界大战](#)中，德军则于1915年1月在俄国边境的波兰小镇Bolimów使用含有溴代二甲苯的炮弹攻击。而第一次大规模的使用化学武器则是在1915年4月22日，在[第二次伊普尔之役](#) (Second Battle of Ypres) 德国用氯气攻击法国，加拿大和阿尔及利亚联军。之后，各国军队相互使用及研发新型的毒气，其中以[芥子气](#)、[光气](#)、[氯气](#)为主，估计至少有50965吨用于战争中。根据官方公布数字，在第一次世界大战中因化学武器战剂而造成的非致命性伤亡约1176500人、而至少有85000人死亡，在德国作家[雷马克](#)的小说《[西线无战事](#)》一书中也有其惨况的叙述。

Thermodynamic considerations:

The reaction between nitrogen gas and hydrogen gas to produce ammonia gas is exothermic, releasing 92.4 kJ/mol⁻¹ of energy at 298 K (25°C).



heat, pressure, catalyst

$$\Delta H = -92.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

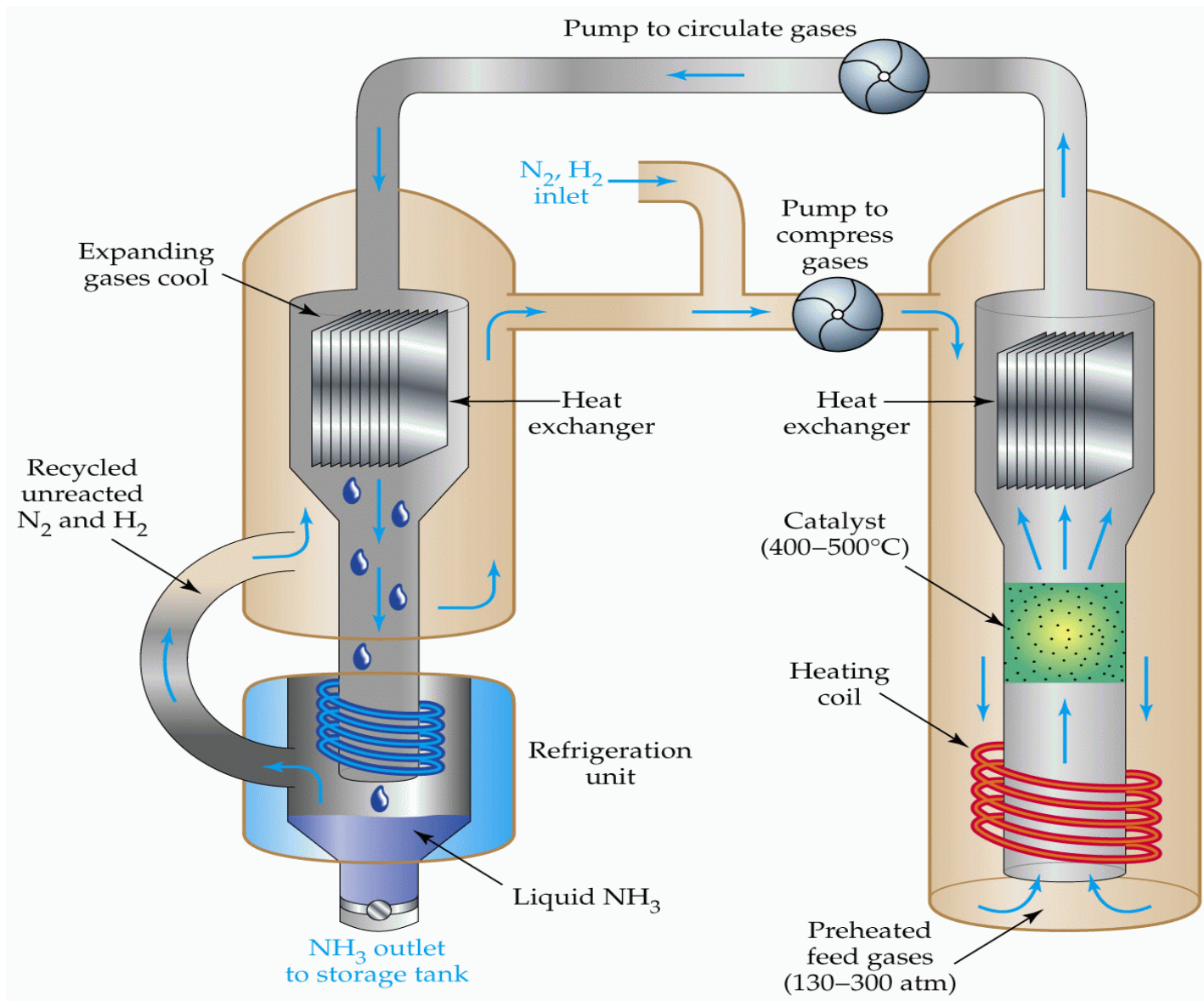
Rate considerations:

A catalyst such as an iron catalyst is used to speed up the reaction by lowering the activation energy so that the N_2 bonds and H_2 bonds can be more readily broken.

Increased temperature means more reactant molecules have sufficient energy to overcome the energy barrier to reacting (activation energy) **so the reaction is faster at higher temperatures** (but the yield of ammonia is lower as discussed above).

A temperature range of 400-500°C is a compromise designed to achieve an acceptable yield of ammonia (10-20%) within an acceptable time period.

Haber Process



催化剂：存在少量
就能改变反应而本
身最后并无损耗的
物质。

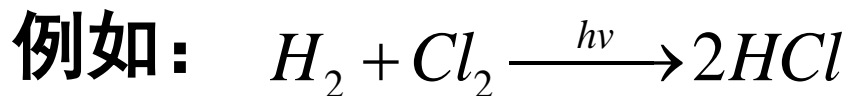


根据其对反应速率的影响结果，将催化剂进行分类：

正催化剂：加快反应速度

负催化剂：减慢反应速度

（不加以说明一般均指正催化剂）



通入微量O₂，速度减慢

所以O₂为阻化剂（负催化剂）

助催化剂：自身无催化作用，可帮助催化剂提高催化性能。

合成 NH_3 中的 Fe 粉催化剂，加 Al_2O_3 可使表面积增大；加入 K_2O 可使催化剂表面电子云密度增大。

二者均可提高Fe粉的催化活性，均为该反应的助催化剂。

4.5.2 均相催化、非均相催化、酶催化

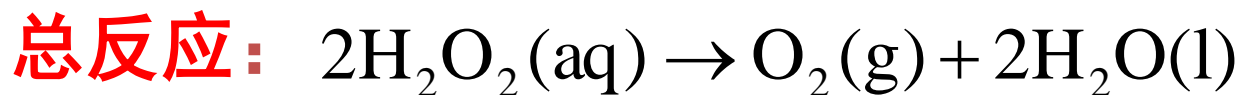
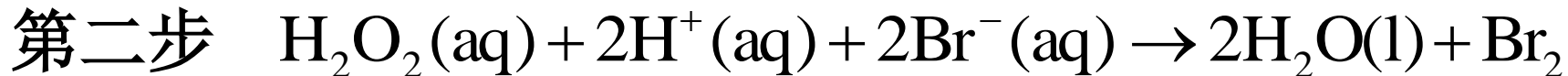
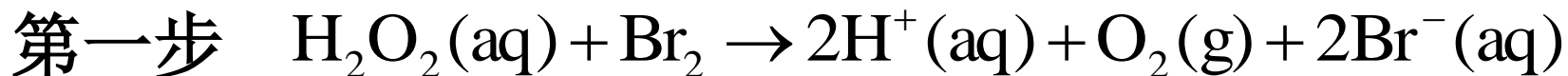
1. 均相催化

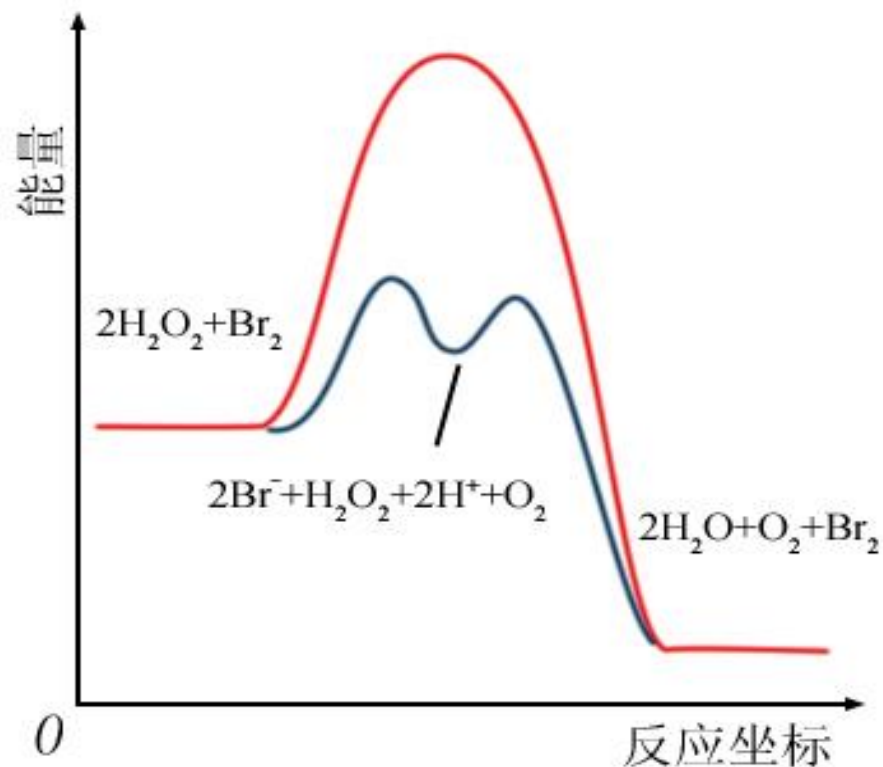
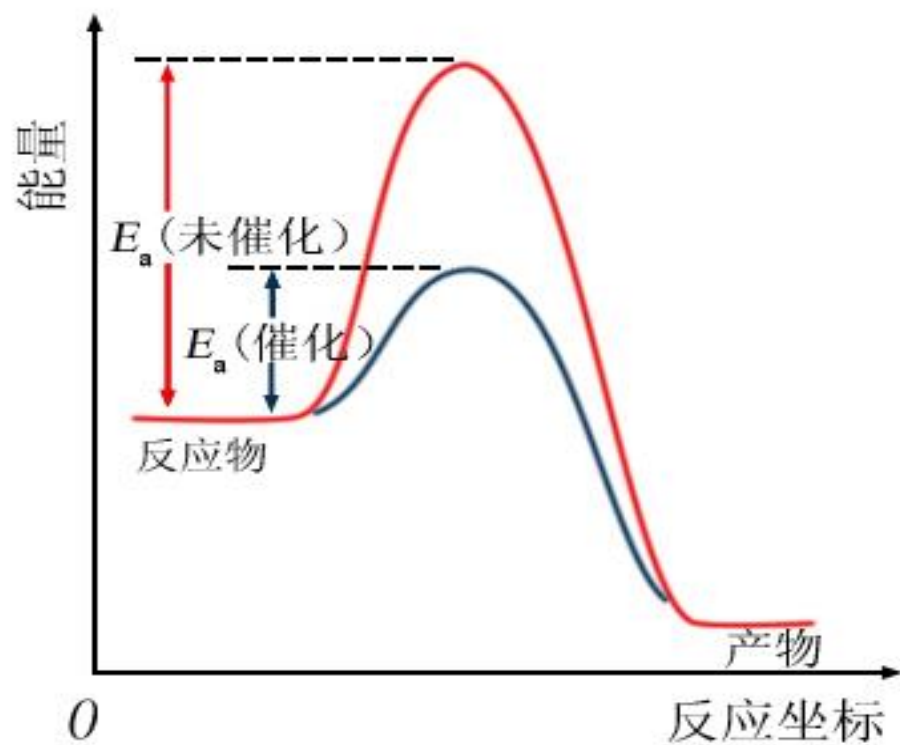
反应和催化剂处于同一相中的反应，称**均相催化**。

没有催化剂存在时，过氧化氢的分解反应为：



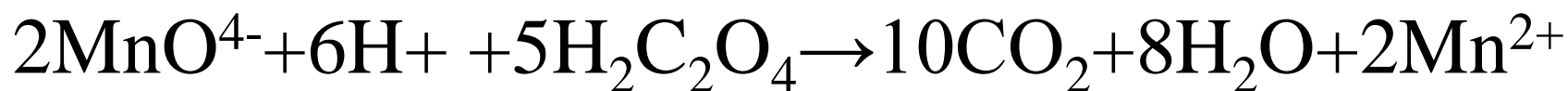
加入催化剂 Br_2 ，可以加快 H_2O_2 分解，分解反应的机理是：





催化剂能降低对反应活化能，但不改变反应的始态和终态。

若产物之一对反应本身有催化作用，则称之为
自催化反应。如：

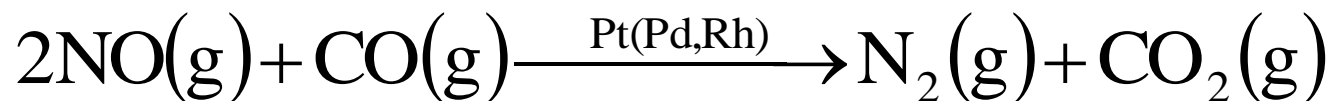


产物中 Mn^{2+} 对反应有催化作用，叫做自催化。

2. 多相催化:

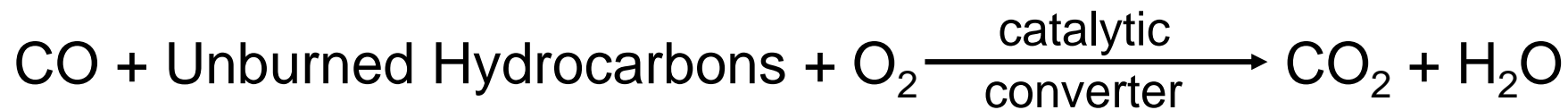
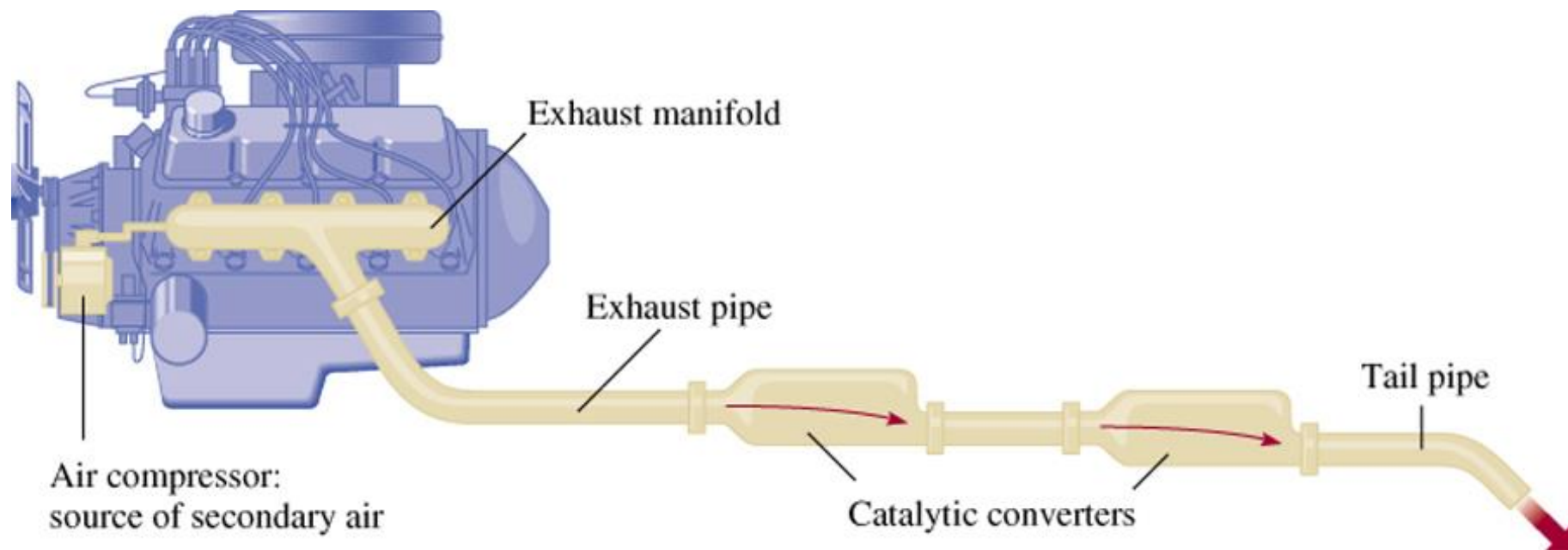
反应物和催化剂不属于同一物相的反应，**叫做多相催化反应或非均相催化，复相催化。**

汽车尾气(NO和CO)的催化转化:

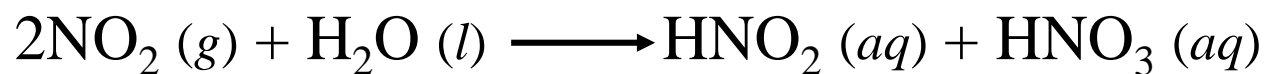
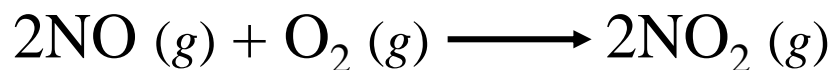
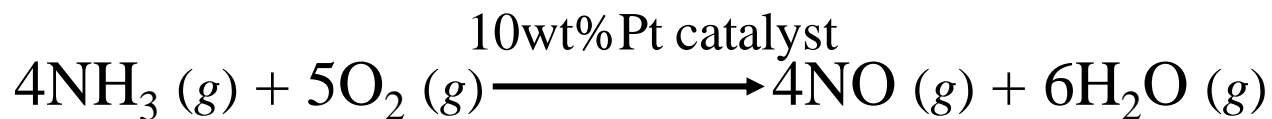


反应在固相催化剂表面的活性中心上进行，催化剂分散在陶瓷载体上，其表面积很大，活性中心足够多，尾气可与催化剂充分接触。

Catalytic Converters



Ostwald Process (制备硝酸, 1902年专利)



Pt-Rh catalysts used
in Ostwald process



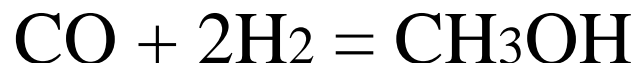
Hot Pt wire
over NH_3 solution

Ostwald因研究催化作用、化学平衡条件和反应速率等贡献而获
1909年诺贝尔化学奖。

催化有选择性



a) V_2O_5 , b) NO_2 , c) Pt



$\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

酯化反应

a) 浓硫酸; b) 浓硫酸 + 浓磷酸

c) 硫酸盐; d) 活性铝

同样的反应, 催化剂不同时, 产物可能不同.



$\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$



$\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$



MnO_2



无催化剂

3. 酶催化

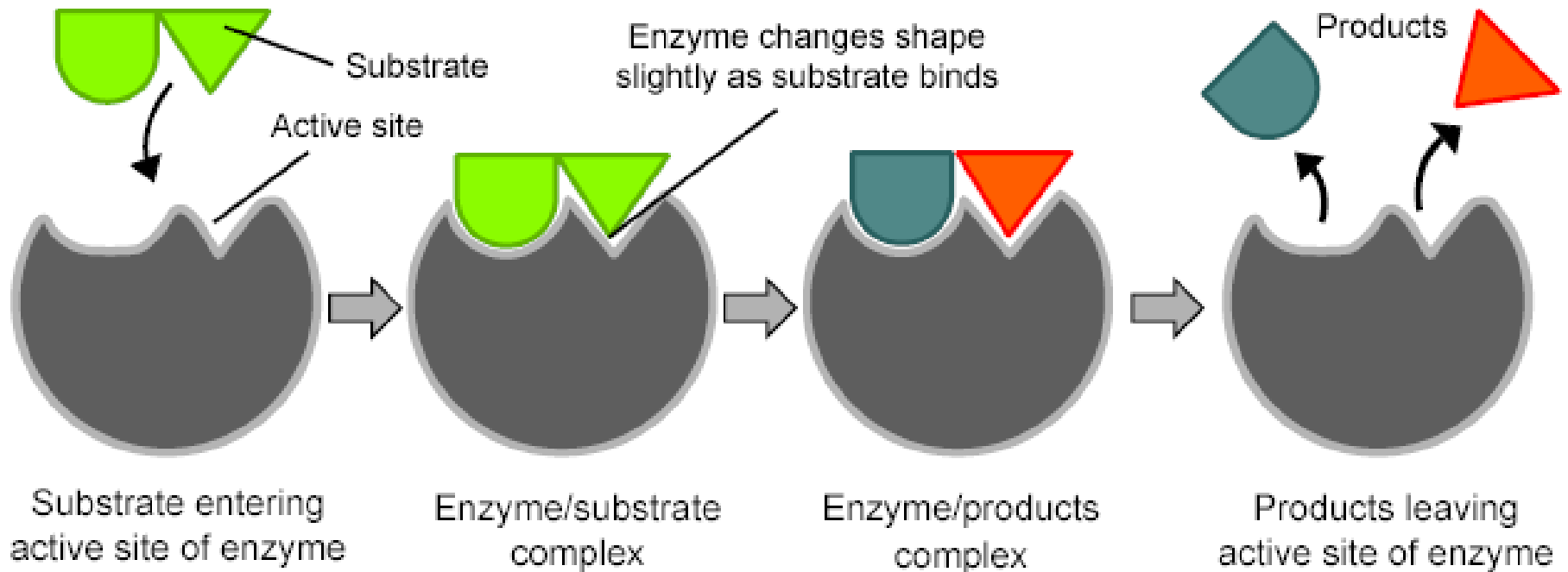
酶催化反应具有**极高的选择性**，一种酶只能催化一种反应。

如，脲酶只能将尿素转化为氨和二氧化碳。

酶催化的**效率高**，是一般无机或有机催化剂所不能比拟的。

如，一个分子过氧化氢分解酶，在较温和的条件下1秒钟可以分解 10^5 个过氧化氢分子，而硅酸铝催化剂在773K条件下，每4秒钟才裂解一个烃分子。

Enzymes: Biological Catalysts



Nitrogenase, Nature's Efficient Way of Converting N_2 to NH_3

Only the catalytically active part of this enzyme (=biocatalyst) is shown. It contains the **Fe₆Mo** metal complex surrounded by **S** atoms.

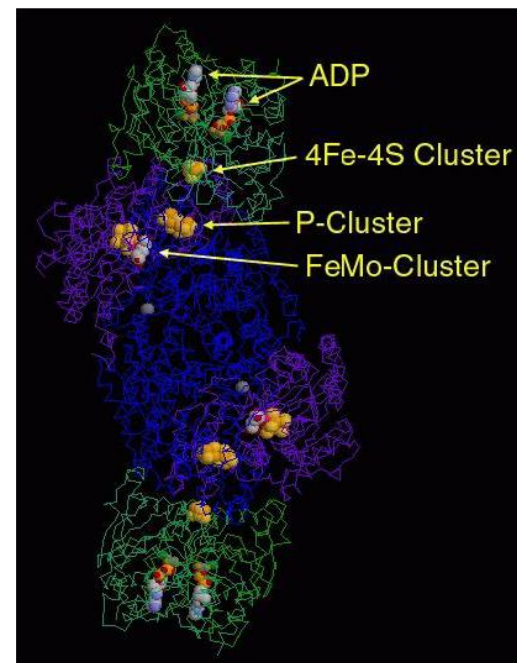
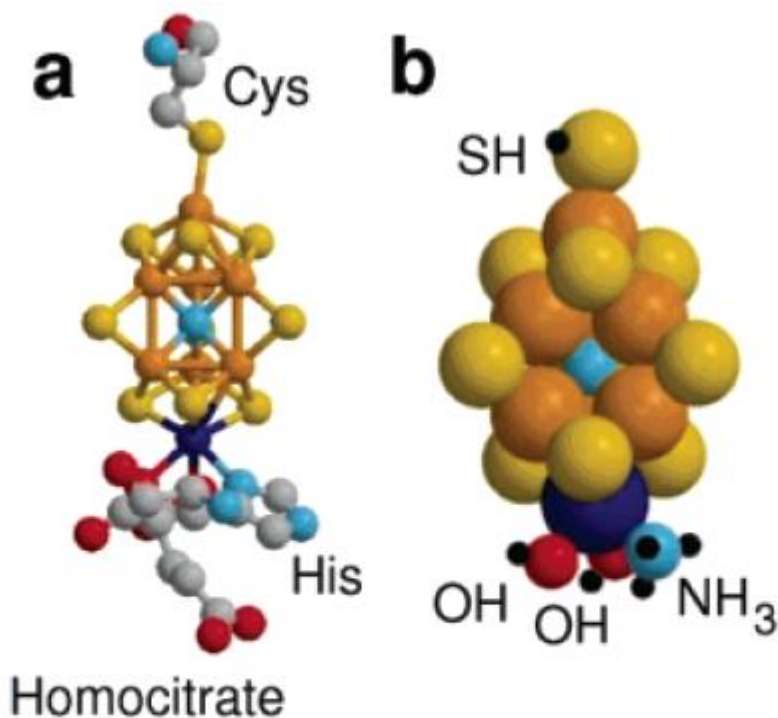


Figure 1. (a) Nitrogenase FeMo cofactor from the crystal structure 1M1N.⁷ (b) Calculated model system. The color scheme is dark blue (molybdenum), orange (iron), yellow (sulfur), red (oxygen), light blue (nitrogen), gray (carbon), and black (hydrogen).

JACS 126, 3920 (2004)

6.5.3 催化反应的特点

- 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。
- ④ 只有在特定的条件下催化剂才能表现活性。

改变反应速率，不改变热力学数据：

催化剂改变反应速率，减小活化能，提高产率，不涉及热力学问题。

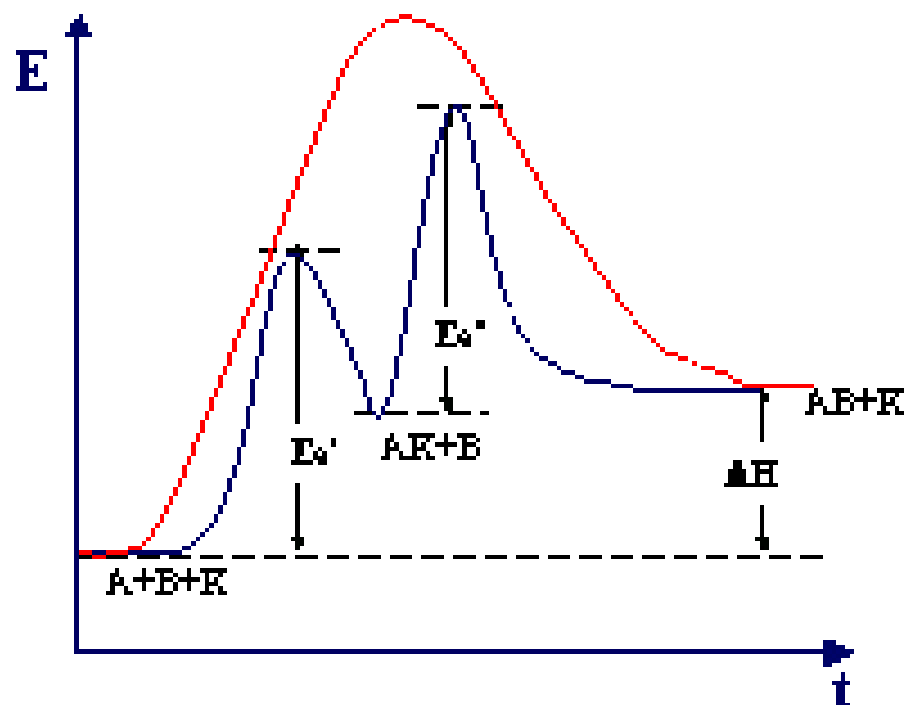
如：



无催化剂，慢

加入催化剂 K，改变了反应机理，快！





图中可看出，催化剂不仅减小了正反应的活化能，而且也降低了逆反应的活化能。因此，逆反应也加快了。

注意： 不改变热力学数据！ 可使平衡时间提前。

例: NO_2 催化氧化 SO_2 的机理:

总反应为: $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$ E_a 大

加 NO_2 , 催化机理为:

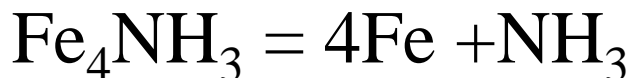
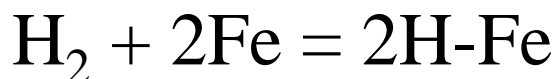
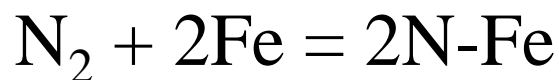
$2\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$ E_a'

$\text{NO} + 1/2\text{O}_2 = \text{NO}_2$ E_a'' 小

例：Fe 表面 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 合成氨的机理：

总反应为： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

Fe 催化剂，催化机理为：



每一步活化能都较小，故反应加快。

总结：

1. 平均速率、瞬时速率
2. 浓度对反应速率的影响

基元反应： $\nu = kc_A^a c_B^b$ 质量作用原理

反应速率方程： $\nu = kc_A^m c_B^n$

反应级数、反应分子数

3. 反应速率理论

碰撞理论

过渡状态理论

温度对反应速率的影响

----Arrhenius (阿仑尼乌斯)公式

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \lg A$$

催化剂对反应速率的影响

- 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。

基本积分表

$$(1) \quad \int k dx = kx + C \quad (k \text{ 是常数});$$

$$(2) \quad \int x^{\mu} dx = \frac{x^{\mu+1}}{\mu+1} + C \quad (\mu \neq -1);$$

$$(3) \quad \int \frac{dx}{x} = \ln x + C;$$