

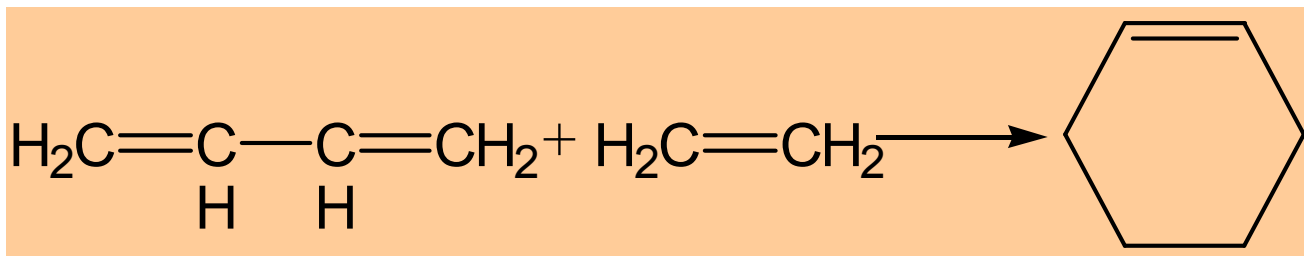


3.2 浓度与反应速率



1. 基元反应和复杂反应

基元反应：由反应物微粒（分子、原子、离子或自由基等）一步直接转化为产物的化学反应。绝大多数基元反应为双分子反应。

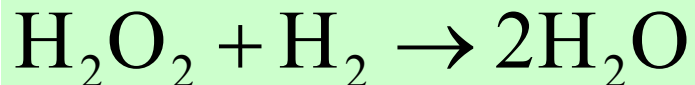




复杂反应：由多个基元反应组成的反应。

例如： $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

由以下两个基元反应组成：





2. 质量作用定律

大量的实验证明，在一定温度下，基元反应的反应速率与各反应物浓度幂（幂次为反应方程式中该物质化学式前的系数）的乘积成正比，这一规律称为**质量作用定律**。

质量作用定律**只适用于基元反应**。



对于化学反应： $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$$

为基元反应质量作用定律的数学表达式，
也称为基元反应的速率方程式。

v ：反应瞬间速率。

$c(A)$ 、 $c(B)$ ：物质的瞬间浓度。

k ：反应速率常数，表示反应物浓度为
 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率。



k 的说明：

- (1) 一定温度下，不同反应 k 的往往不同。
- (2) 对于同一个反应， k 值与反应物浓度、分压无关，只与反应的性质、温度及催化剂等因素有关，通常温度升高， k 增大。
- (3) k 的值越大，表明给定条件下的反应速率越大。



基元反应： $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$

$$v = k \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{NO}_2)$$

复杂反应： $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

⊙ 第一步 $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

⊙ 第二步 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

$$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$$

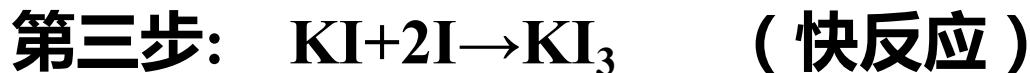
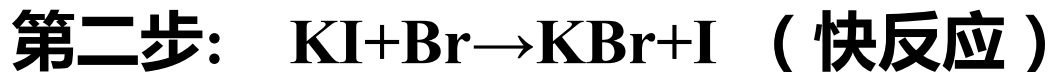
对于复杂反应来说，反应速率由**最慢的一步基元反应**决定。



实验测得该反应分三步进行：



(慢反应)



$$v = k \cdot c(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) \cdot c(\text{KI})$$



反应级数

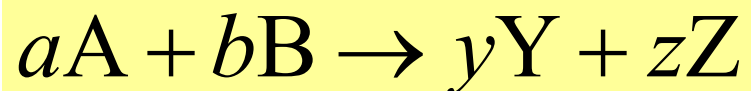
在反应速率方程式中，各反应物浓度的指数和。

$$v = k \cdot c^a (A) \cdot c^b (B)$$

$$n = a + b$$



对于一般的化学反应：



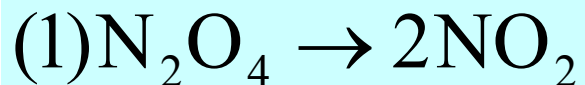
如果它的速率方程可表示为：

$$v = k \cdot c^m(A) \cdot c^n(B)$$

则其中 $(m+n)$ 称为总反应级数（简称**反应级数**）。通常 m 、 n 不一定等于 a 、 b 。

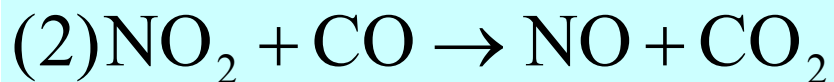


例如：



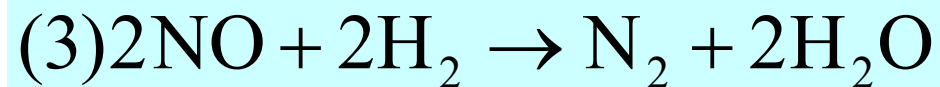
$$\nu_1 = k_1 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$$

一级反应



$$\nu_2 = k_2 \cdot c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$$

二级反应



$$\nu_3 = k_3 \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$$

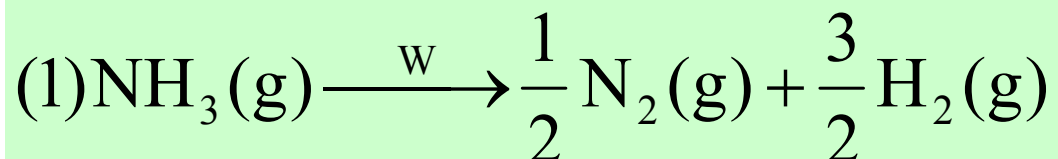
三级反应

某个具体反应的级数是由实验确定的。



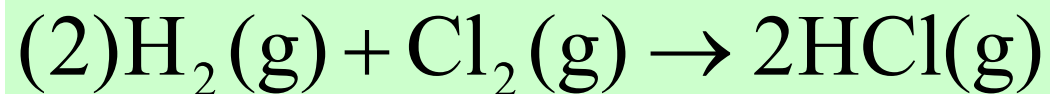
实验证明，反应级数可以是正整数，也可以是零、分数。

例如：



$$\nu_1 = k_1 \cdot c^0(\text{NH}_3)$$

零级反应



$$\nu_2 = k_2 \cdot c(\text{H}_2) \cdot c^{\frac{1}{2}}(\text{Cl}_2)$$

$\frac{3}{2}$ 级反应



例: 某 T 时, 在 V 升容器内下面反应是基元反应.



求:

- 1) 当 A 物质浓度增至原来的 2 倍, v 变为原来的几倍?
- 2) 当 B 物质浓度增至原来的 2 倍, v 变为原来的几倍?
- 3) 当压力增至原来的 2 倍, v 变为原来的几倍?

解:

$$v = k \cdot c^2(A) \cdot c(B)$$



例： $aA + bB \rightarrow cAB$, 298K时测得下列数据。

	$C(A)/\text{molL}^{-1}$	$C(B)/\text{molL}^{-1}$	$v/\text{molL}^{-1}\text{S}^{-1}$
1	0.50	0.40	6×10^{-3}
2	0.25	0.40	1.5×10^{-3}
3	0.25	0.80	3×10^{-3}

- 1) 写出反应速率方程式。
- 2) 求反应级数。
- 3) 求反应速率常数。

解： 1) $v = k \cdot c^2(A) \cdot c(B)$

$$2) n = 3$$

$$3) 6 \times 10^{-3} = k \cdot 0.5^2 \times 0.4$$

$$k = 6 \times 10^{-2} \text{ s} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$$