

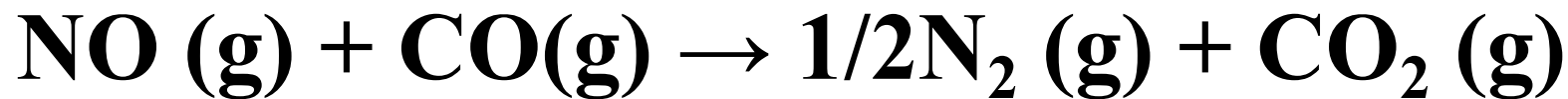


## 3.1 化学反应速率 及其表示方法



## 大西洋底泰坦尼克号 船首的腐蚀过程





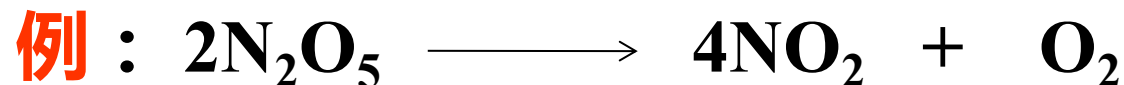
$$\Delta_r G_m^\theta = -344 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\theta = 1.9 \times 10^{60} (298.15 \text{ K})$$

**实际上，尽管该反应的限度很大，但反应速率极慢，不能付诸实用。研制该反应的催化剂是人们非常感兴趣的课题。**



## 一、传统定义的化学反应速率



0''     $2.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$                       0                      0

10''    $1.95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$      $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$      $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$v_{\text{NO}_2} = \frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{O}_2} = \frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{-\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

不同物质表示的反应速率的数值是不同的



传统定义的反应速率中，以反应物表示的为**消耗速率**，以产物表示的为**生成速率**，具体选用何物质，主要取决于在实验过程中哪个物质的浓度最易测定。



## 平均速率与瞬时速率

### 平均速率

某一有限时间间隔内浓度的变化量。

$$\overline{v} = \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

$$\overline{v} = - \frac{\Delta c_A}{\Delta t}$$

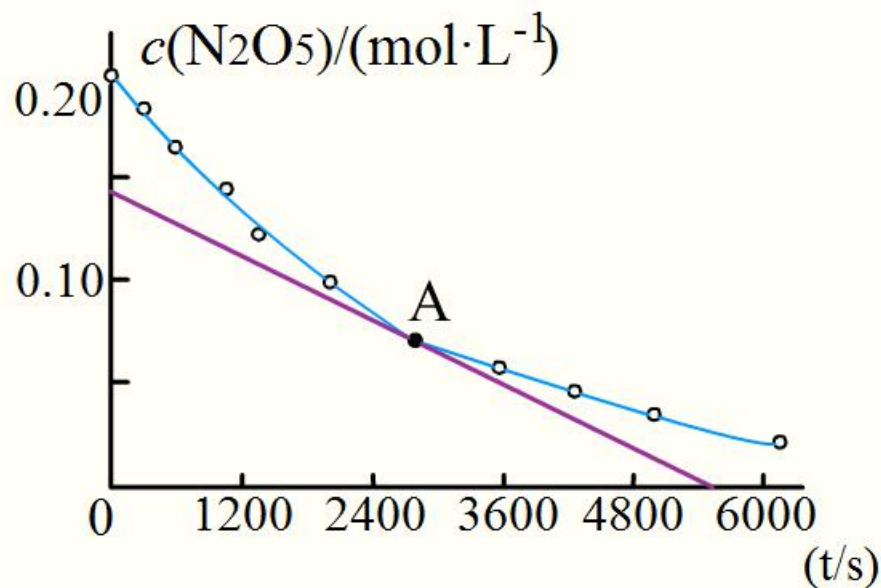


## 瞬时速率

时间间隔  $\Delta t$  趋于无限小时的平均速率的极限。

$$v = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = \pm \frac{dc_B}{dt}$$

$\frac{dc_B}{dt}$  为导数，它的几何意义是  $c-t$  曲线上某点的斜率。



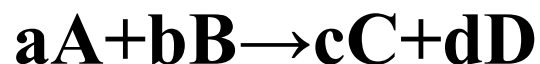
$c(\text{N}_2\text{O}_5) - t$  关系图





## 二、用反应进度定义的反应速率

**反应速率**：单位体积内反应进度随时间的变化率。



$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{\nu_B dt}$$

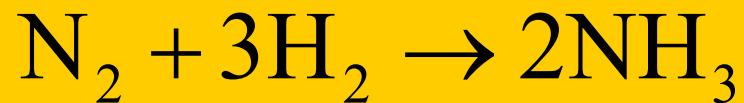
$\nu_B$  为计量系数，产物时，取 “+” 号，反应物时，取 “-” 号。



$$\nu = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{\nu_B dt}$$

$$dc_B = \frac{dn_B}{V}$$

$$\nu = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{\nu_B dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{V dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt}$$



起始浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )      2.0      3.0      0

2s末浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )      1.8      2.4      0.4

反应速率:

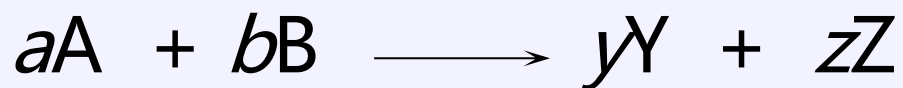
$$v = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \cdot \frac{dc_{\text{B}}}{dt}$$

$$= \frac{1}{-1} \cdot \frac{dc(\text{N}_2)}{dt} = \frac{1}{-3} \cdot \frac{dc(\text{H}_2)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dc(\text{NH}_3)}{dt}$$

$$= \frac{1}{-1} \cdot \frac{(1.8 - 2.0)}{2} = \frac{1}{-3} \cdot \frac{(2.4 - 3.0)}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{(0.4 - 0)}{2}$$

$$= 0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

对于一般的化学反应：

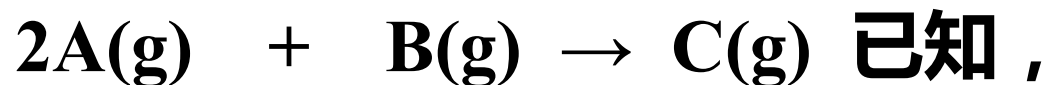


$$\nu = \frac{dc_A}{-adt} = \frac{dc_B}{-bdt} = \frac{dc_Y}{ydt} = \frac{dc_Z}{zdt}$$

用反应进度定义的 $\nu$ 的数值与物质的选择无关，  
但与计量数有关，所以在表示化学反应速率时，必须  
写明相应的化学计量方程式。



**例：**某温度时，在1升容器内进行下列反应



0''    2.0mol    1.0mol

10''   1.0mol    0.5mol

求： $v_A$ 和 $v$