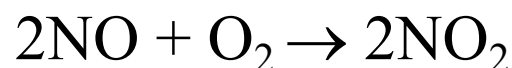
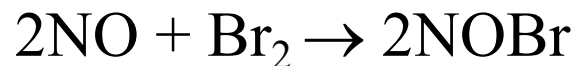


7.3.4 三级反应

- **三级反应：** 反应速率与反应物浓度三次方成正比 $= -\frac{1}{(C)^2} = -\frac{1}{(C)^2} + 2kt$



$$\frac{1}{(C)^2} = -\frac{1}{(C)^2} + 2kt$$

对于基元反应 $A + B + C \rightarrow P$ ，当反应物浓度都相等时，可用 $3C \rightarrow P$ 代表三级反应，并有

$$v = -\frac{d(C)}{dt} = k(C)^3$$

$$\frac{1}{(C)^2} = \frac{1}{(C)_0^2} + 2kt$$

- 三级反应中反应物**浓度平方倒数**与时间**t**呈线性关系

7.3.5 基元反应速率与浓度的相互关系

一级反应 $-\frac{d(A)}{dt} = k(A)^1$ $\lg(A) = \lg(A)_0 - \frac{k}{2.30}t$

$\lg(A)$ 对 t 作图呈直线, 斜率 $= -k/2.30$, k 单位: s^{-1} 、 min^{-1}

二级反应 $-\frac{d(B)}{dt} = k(B)^2$ $\frac{1}{(B)} = \frac{1}{(B)_0} + kt$

$1/(B)$ 对 t 作图呈直线, 斜率 $= k$, k 单位: $mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot h^{-1}$

三级反应 $-\frac{d(C)}{dt} = k(C)^3$ $\frac{1}{(C)^2} = \frac{1}{(C)_0^2} + 2kt$

$1/(C)^2$ 对 t 作图呈直线, 斜率 $= 2k$, k 单位: $mol^{-2} \cdot dm^6 \cdot h^{-1}$

零级反应 $-\frac{d(D)}{dt} = k(D)^0 = k$ $(D) = (D)_0 - kt$

(D) 对 t 作图呈直线, 斜率 $= -k$, k 单位: $mol \cdot dm^{-3} \cdot min^{-1}$



反应级数非整数、无法确定反应级数
反应速率与产物浓度有关！

例：乙醛的分解反应 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

乙醛浓度($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	0.10	0.20	0.30
反应速率($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)	0.020	0.081	0.182

反应速度与浓度关系如上，求：

1. 反应的级数，
2. 反应的速率常数

解： 1. 假设反应级数为 n ，则 $v = k(\text{A})^n$
带入表中数据可得 $n=2$

2. $0.020 = k(0.10)^2$
 $k = 2.0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

7.3 反应级数

- 反应级数是根据实验测得的（不管是否是基元反应），是一个宏观概念
- 反应级数可以是简单整数、分数、零、非整数或无法确定
- 基元反应： 反应级数 = 反应物系数之和
- 非基元反应 $\left\{ \begin{array}{l} \text{两者可能相同（不能由此判断是否基元反应）} \\ \text{可能不同（一定是非基元反应）} \end{array} \right.$

7.4 温度与反应速率•活化能

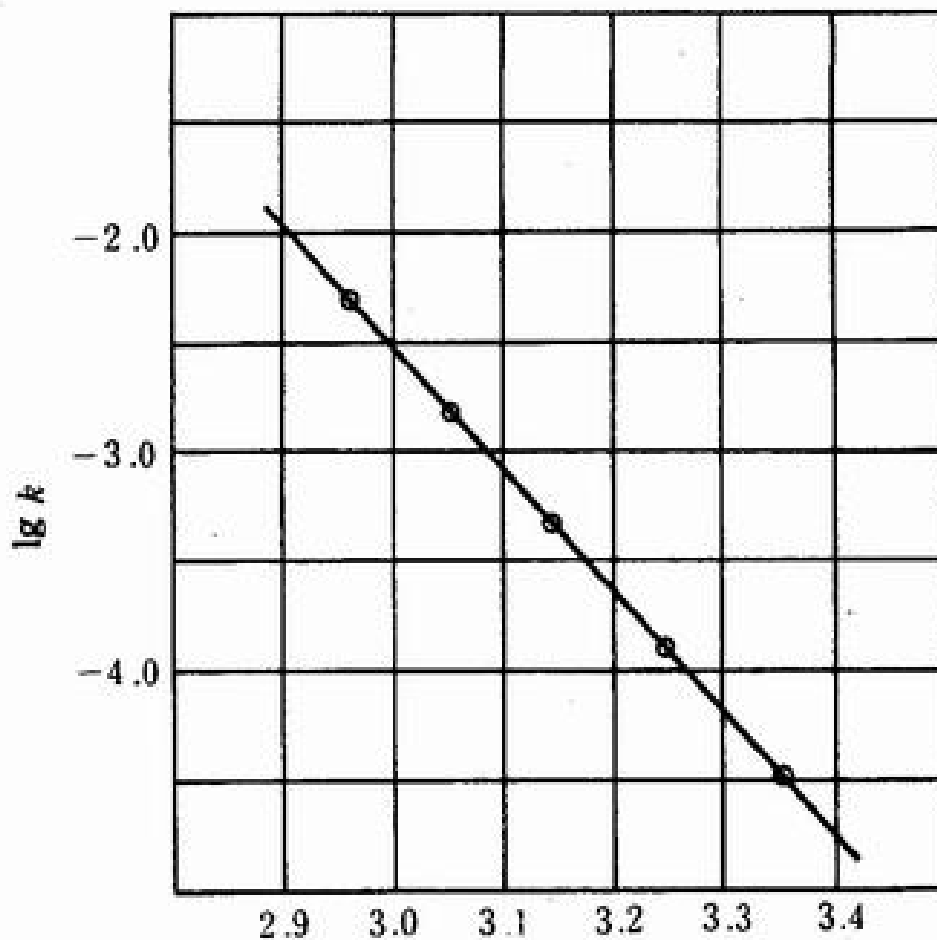
在不同温度下反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 的速率常数

T (K)	$1/T$ (K ⁻¹)	k (s ⁻¹)	$\lg k$
338	2.96×10^{-3}	487×10^{-5}	- 2.31
328	3.05×10^{-3}	150×10^{-5}	- 2.82
318	3.15×10^{-3}	49.8×10^{-5}	- 3.30
308	3.25×10^{-3}	13.5×10^{-5}	- 3.87
298	3.36×10^{-3}	3.46×10^{-5}	- 4.46

- 温度越高反应进行越快
- 温度越低反应进行越慢

线性关系：

$$\lg k = A + \frac{B}{T}$$



N_2O_5 分解反应的 $\lg k \sim \frac{1}{T}$ 图

7.4.1 活化能

van't Hoff 1884年从热力学函数导出的平衡常数 K 与温度 T 的关系式（van't Hoff 方程）：

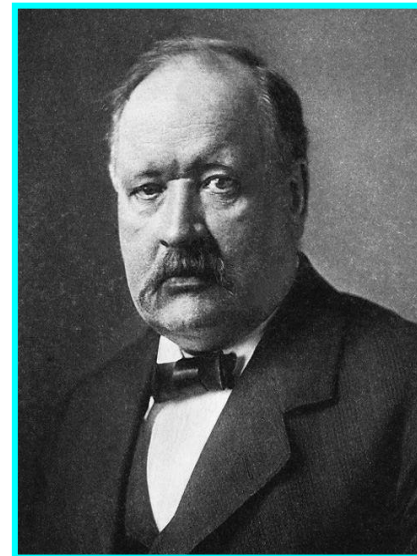
$$\lg k = -\frac{\Delta H^\circ}{2.30R} \times \frac{1}{T} + C$$

反应速率经验公式：

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.30R} \times \frac{1}{T} + C$$

$$\text{或 } k = A \exp(-E_a/RT)$$

- E_a ：实验活化能
- E_a ：宏观物理量，具有统计平均意义。



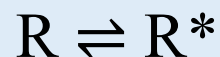
瑞典物理化学家阿仑尼乌斯
(1859–1927)
电离理论创立者

Arrhenius的观点：

反应物分子R必须经过一个中间活化状态 (R^*), 才能转变成产物P

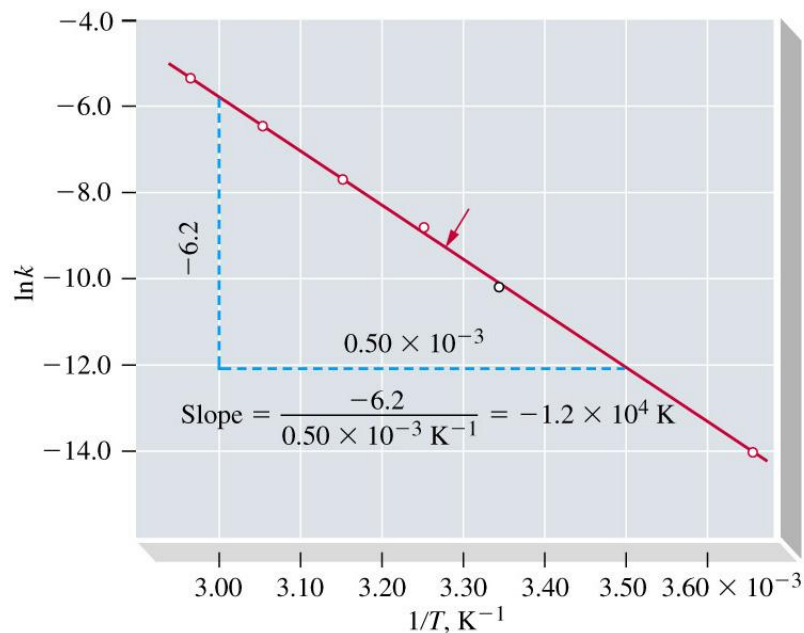


Arrhenius提出“活化分子 R^* ”的假想, 并且R与 R^* 处于动态平衡, 由 $R \rightarrow R^*$ 需要吸收的能量即为 E_a 。即有:



作为平衡问题, 利用van't Hoff方程, 而得到Arrhenius 公式。

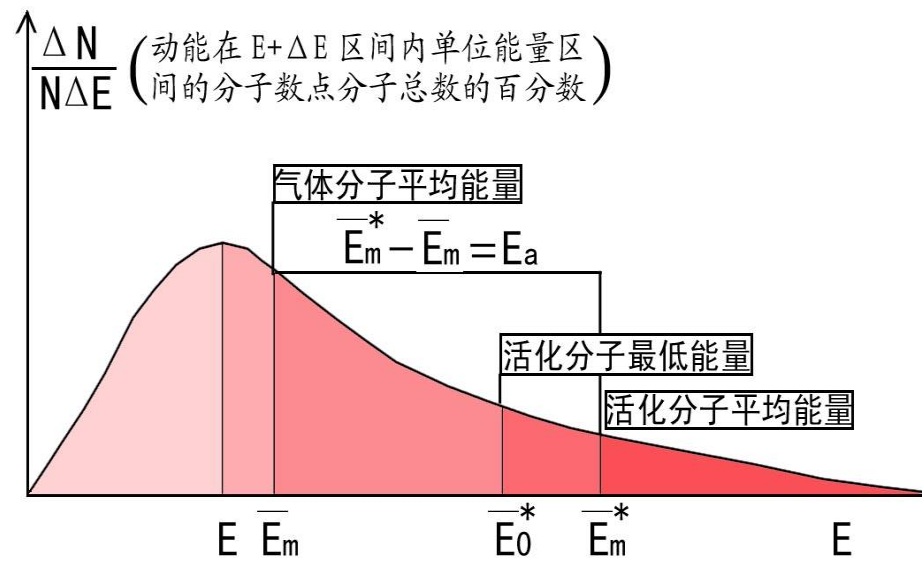
活化能(E_a)



- 可由 $\lg k - 1/T$ 作图，通过斜率求得
- 宏观物理量，具有平均统计意义
- 对基元反应， E_a 等于活化分子的平均能量与反应物分子平均能量的差值

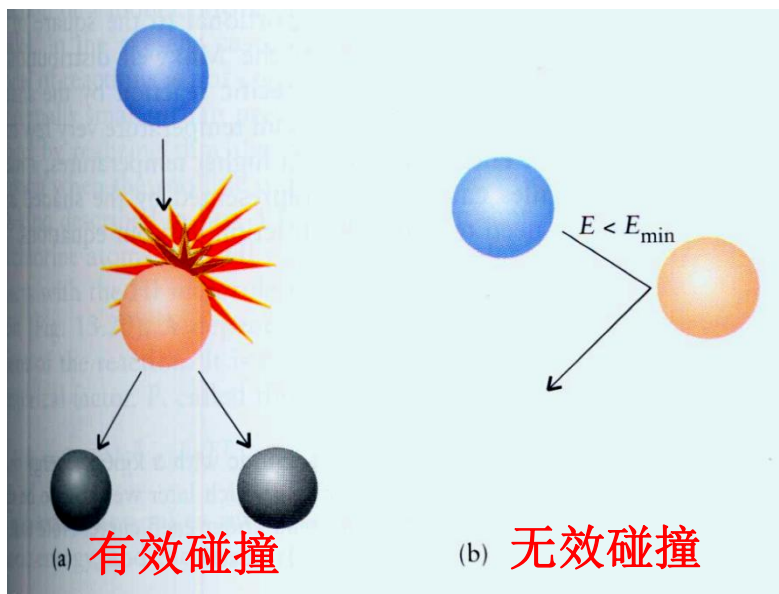
可利用 van't Hoff 方程求算 E_a

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.30R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2} \right)$$

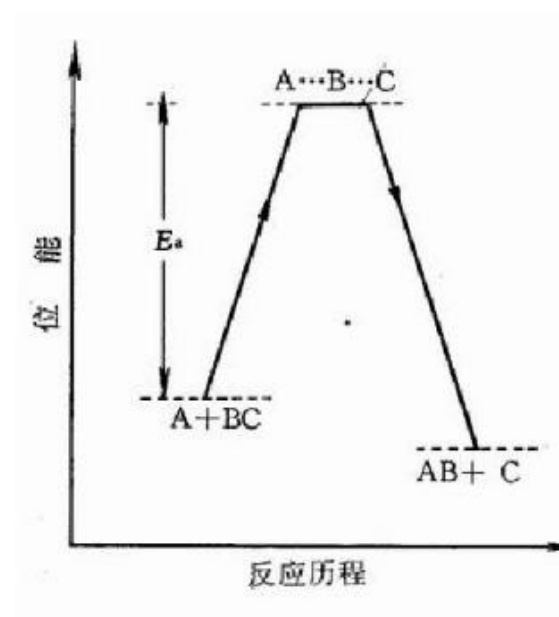


$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.30R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2} \right)$$

碰撞理论



过渡态理论



7.4.2 碰撞理论

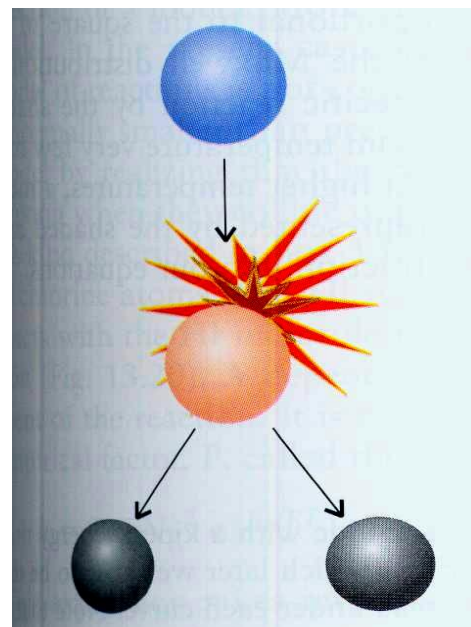
1) 碰撞是反应的先决条件，反应速率的快慢与单位时间内碰撞次数 Z (即碰撞频率) 成正比。

碰撞频率与浓度和温度密切相关

设有A, B两种分子相互碰撞反应生成C,
A和B的浓度分别是(A)和(B),
则A和B的碰撞频率:

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

Z_0 : 单位浓度时的碰撞频率，与A, B分子大小、摩尔质量、浓度的表示方法等有关。

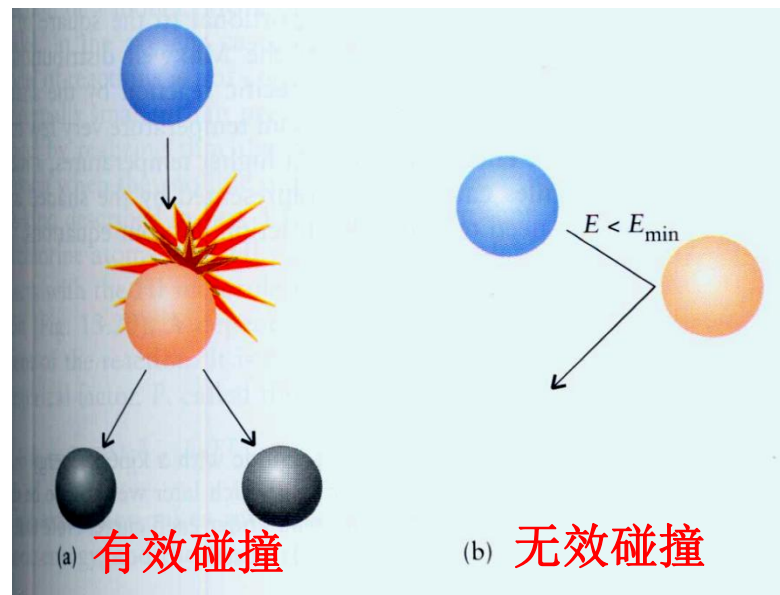


2) 分子之间发生反应碰撞是必要条件，但不是充分条件。

当A和B两个分子趋近到一定距离时，只有那些平动能足够大达到一个临界值 E_c 时的分子对碰撞才是能发生反应的有效碰撞。

有效碰撞在总碰撞次数中所占的份额符合Maxwell-Boltzmann分布律

$$f = \frac{\text{有效碰撞频率}}{\text{总碰撞频率}} \\ = \exp(-E_c/RT)$$



E_c : 能发生有效碰撞的分子对所具有的最低动能。

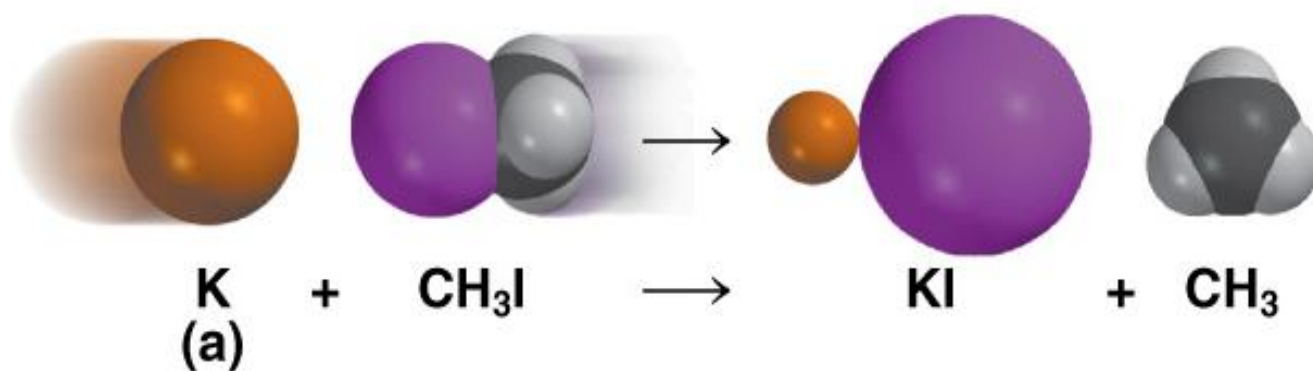
能量因子 $f = \exp(-E_c/RT)$ 叫作能量因子。

活化能 $E_a = E_c + 1/2 RT$ ，因 $1/2 RT \ll E_c$ ，所以 $E_a \approx E_c$ 。

3) 分子必须处于有利的方位上才能发生有效的碰撞。

用 P 代表反应速率的方位因子。

P 越大，表示碰撞的方位越有利。



有效碰撞： 能量足够、方位适宜的分子对碰撞

反应速率可表示为：

$$\begin{aligned}v &= Z \cdot f \cdot P = Z \cdot P \cdot \exp(-E_c/RT) \\&= Z_0(A)(B) \cdot P \cdot \exp(-E_c/RT)\end{aligned}$$

令 $Z_0 \cdot P \cdot \exp(-E/RT) = k$ ，则有：

$$v = k(A)(B)$$

将 k 的表达式取对数， $\lg k = \lg (Z_0 \cdot P) - E/2.30RT$

与Arrhenius经验公式在形式上相符。

k 与反应分子的质量、大小、温度、活化能、碰撞的方位等因素有关。

- 碰撞理论对Arrhenius经验公式进行了理论上的论证，并阐明了速率常数的物理含义。
- 碰撞理论着眼于相撞分子对的平动能，但限于处理气体双分子反应，把分子当作刚性球体，而忽略了分子的内部结构。

7.4.3 过渡态理论

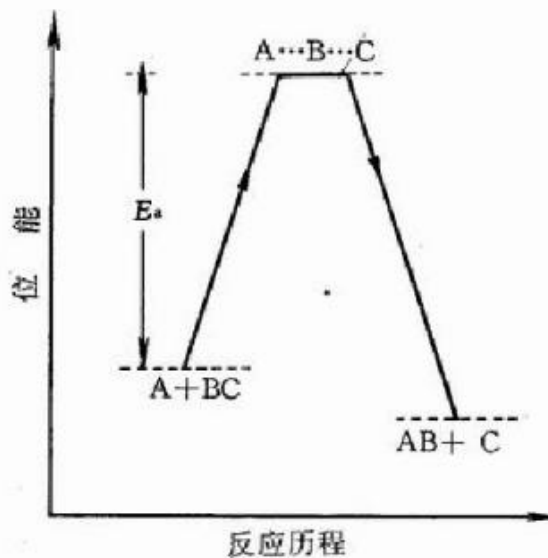
- 反应物在相互接近时要经过一个中间过渡状态（活化络合物），然后再转化为产物
- 基于统计力学和量子力学计算



始态

过渡态

产物



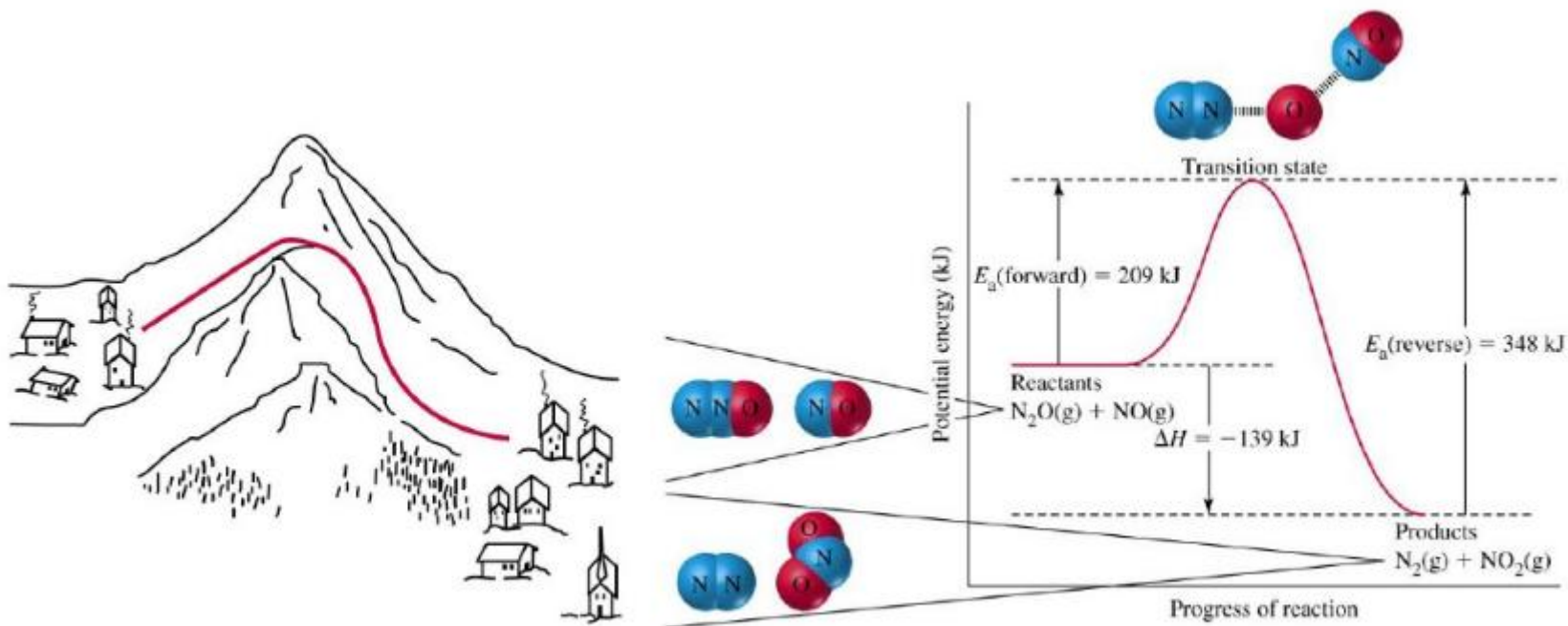
艾林

Henry Eyring

1901-1981

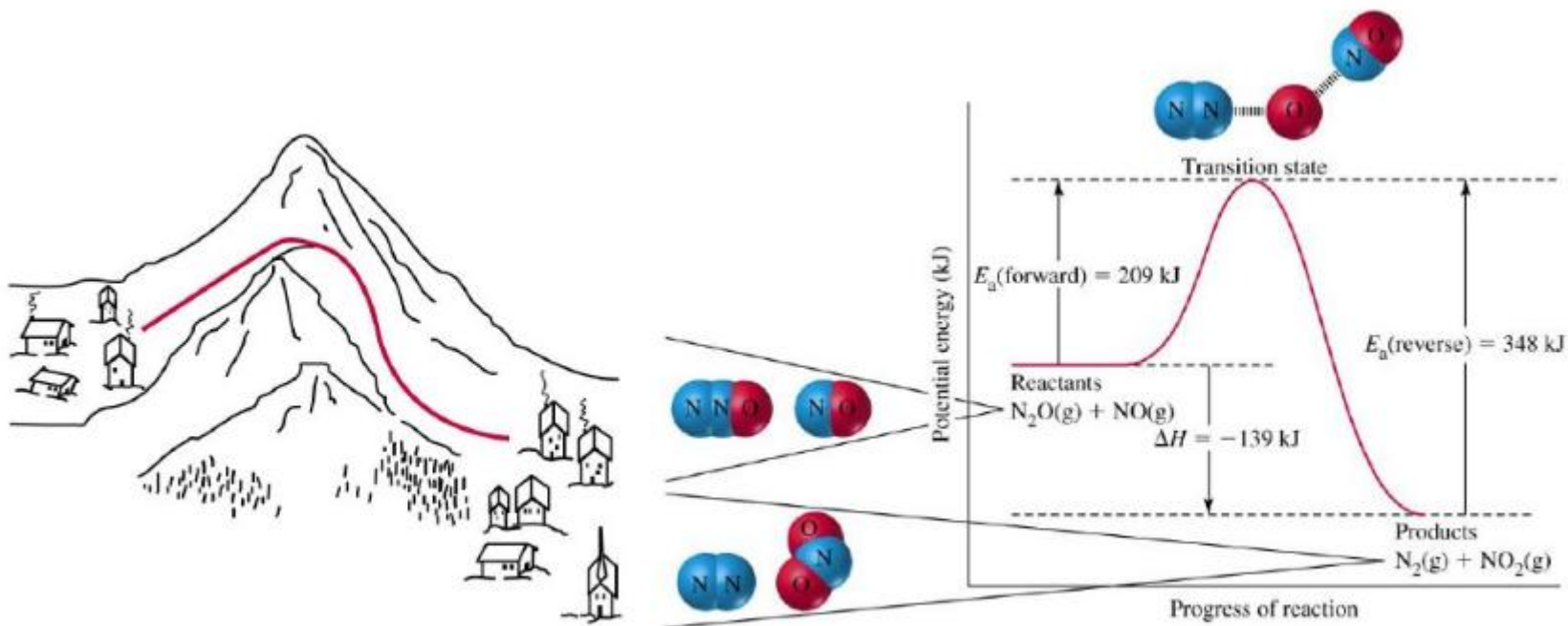
出生于墨西哥的美国
化学家

由反应物到生成物的变化可有多种途径，但能垒低的途径优先



- 过渡态的位能高于始态和终态，形成能垒
- 活化能：过渡态和始态的位能差

由反应物到生成物的变化可有多种途径，但能垒低的途径优先

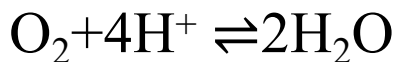
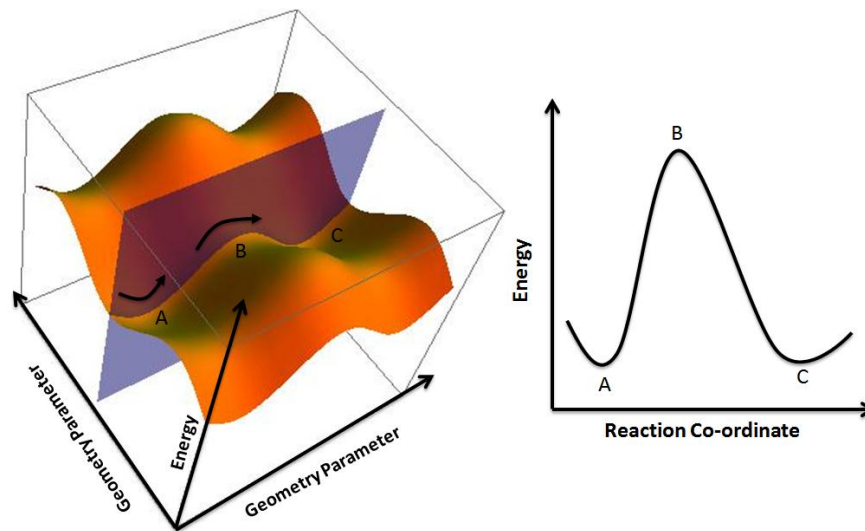
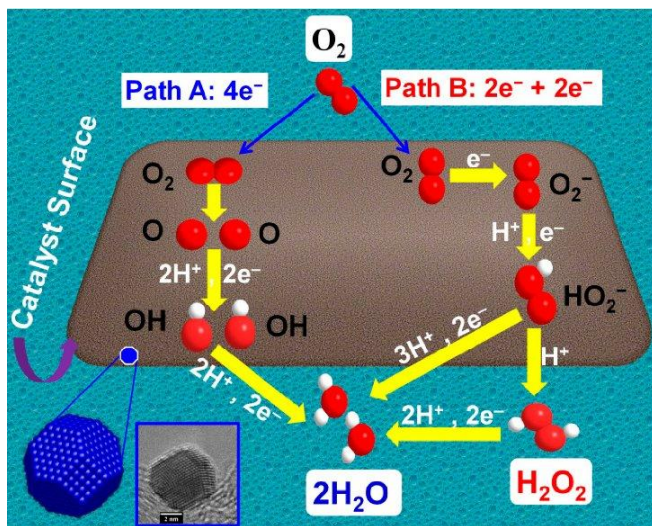


- 过渡态理论着眼于分子相互作用的位能
- 碰撞理论着眼于分子相撞的平动能
- 有很多反应的速率不符合Arrhenius公式

7.5 反应机理

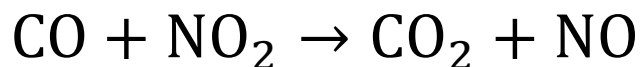
反应机理

- 对反应历程的描述
- 参与反应的分子如何转化为生成物分子
- 将一个非基元反应分解为数个基元反应构成的基本反应步骤

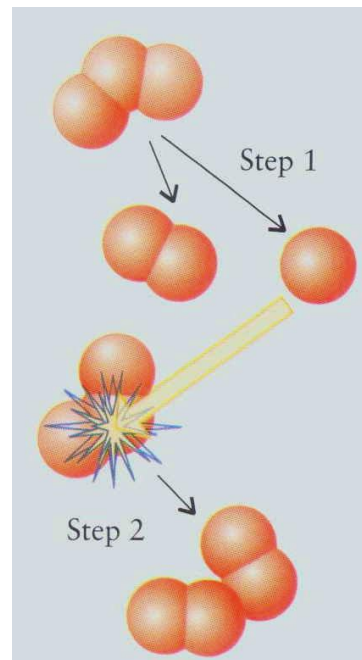
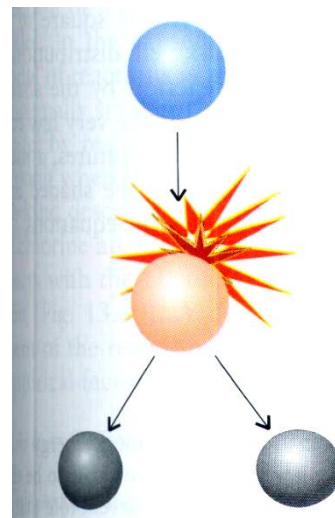
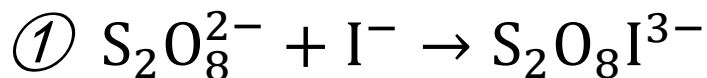
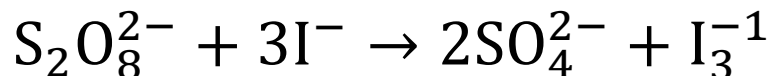


化学反应的分类

- **基元反应**：一步就起反应变成生成物。



- **非基元反应**：反应物分子要经过几步，才能转化为生成物。

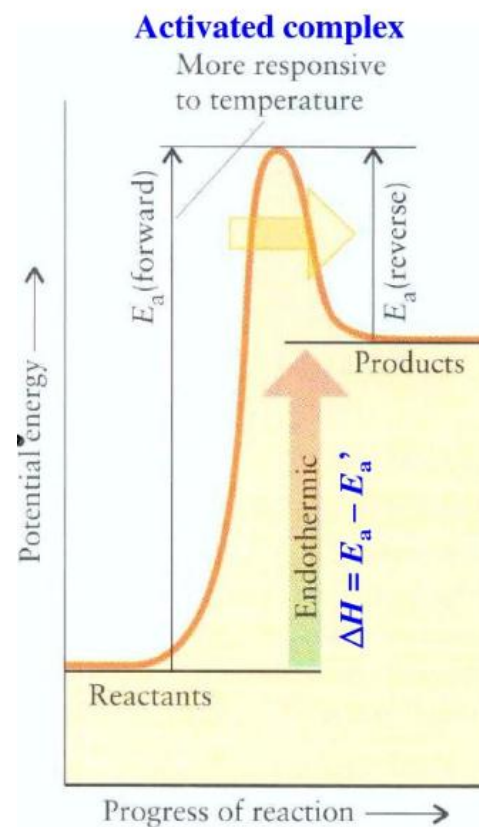


7.5.1 基元反应

- 一步完成的反应，是构成非基元反应历程的基本步骤
- 基元反应的逆反应也是基元反应
- 基元反应逆反应的活化能 E_a' 和基元反应活化能 E_a 的关系
- 基元反应的反应速率方程按化学计量数直接写出



$$\Delta H = E_a - E_a'$$



- 一步完成的反应，是构成非基元反应历程的基本步骤
- 基元反应的逆反应也是基元反应
- 基元反应逆反应的活化能 E_a' 和基元反应活化能 E_a 的关系
- 基元反应的反应速率方程按化学计量数直接写出



$$v_+ = -\frac{d(\text{CO})}{dt} = k_+(\text{CO})(\text{NO}_2)$$

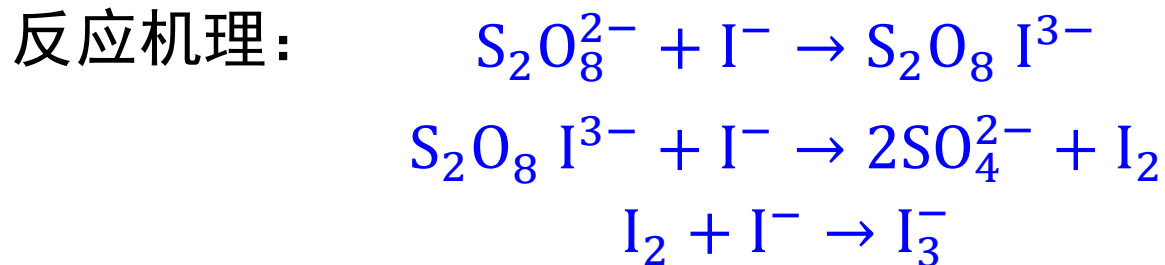
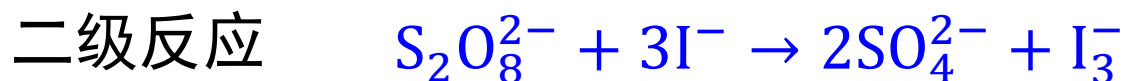
$$v_- = -\frac{d(\text{NO})}{dt} = k_-(\text{NO})(\text{CO}_2)$$

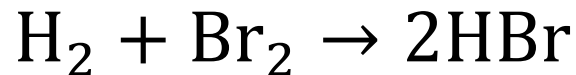
平衡时 $v_+ = v_-$, $K = k_+/k_-$

K : 平衡常数

7.5.2 非基元反应

- 由多个基元反应分步完成
- **控速步：多个反应步骤中最慢的一步**
- 非基元反应的级数和速度由控速步决定





实验现象： $v = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = k(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{1/2}$ 1.5级反应

反应机理： (1) $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$ (快) 反应产率低

(2) $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ (慢) 控速步骤

(3) $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ (快)

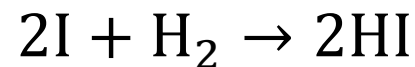
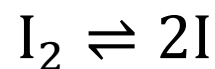
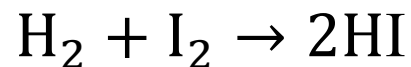
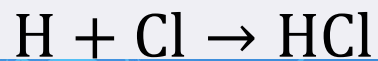
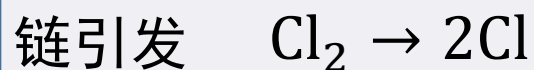
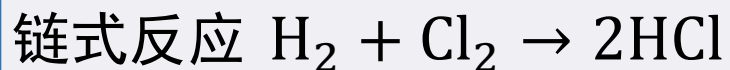
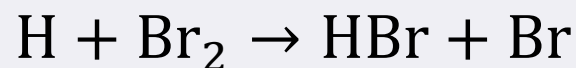
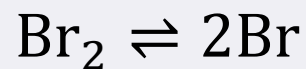
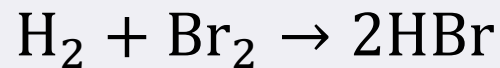
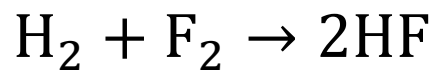
$$v = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{H}_2)(\text{Br})$$

其中活化Br原子浓度(Br)由第一步的平衡关系决定：

$$\frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = K_1, [\text{Br}] = (K_1[\text{Br}_2])^{1/2} \text{ 或 } (\text{Br}) = [K_1(\text{Br}_2)]^{1/2} \quad \text{化学平衡}$$

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{H}_2) \cdot [K_1(\text{Br}_2)]^{1/2} = k(\text{H}_2) \cdot (\text{Br}_2)^{1/2} \quad \text{质量作用定律}$$

$$\text{其中 } k = k_2(K_1)^{1/2}$$

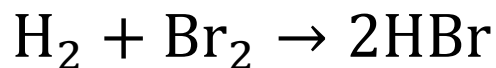


7.5.3 如何进行反应机理研究？

- 实验法

初步观察，收集定量数据，中间物检测，拟定机理

- 理论法：量子化学计算(各种可能机理的活化能，过渡态)

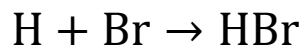
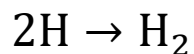
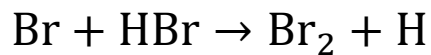
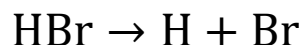
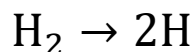
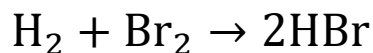


反应机理：(1) $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$ (快) 反应产率低

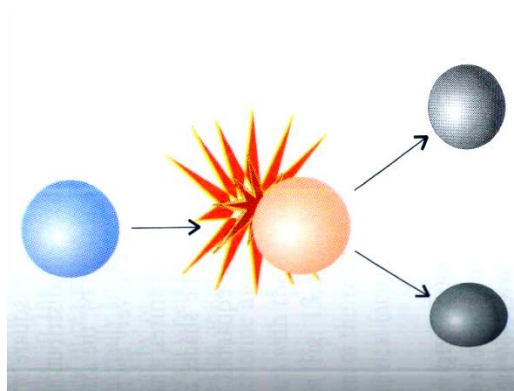
(2) $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ (慢) 控速步骤

(3) $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ (快)

- 其它可能的机理



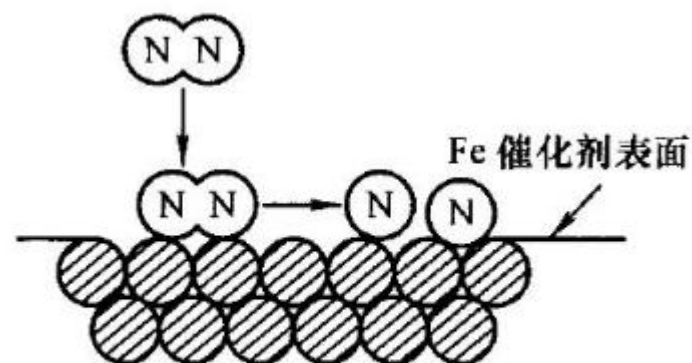
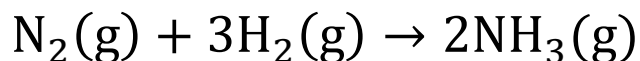
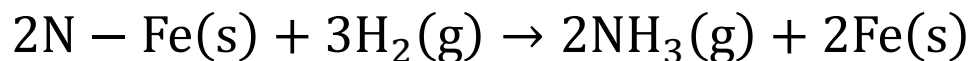
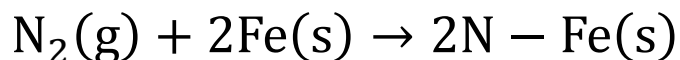
7.5.4 液相反应和固相反应



- 溶液反应
与气体反应有相似性，所以Arrhenius公式仍然适用。
- 固相反应：
 - 取决于接触面积，成核速率，以及反应物的扩散速率。
 - 高温、高压下反应。（硬化学）
- 在温和条件下反应，如sol-gel（溶胶-凝胶法，软化学）

7.6 催化

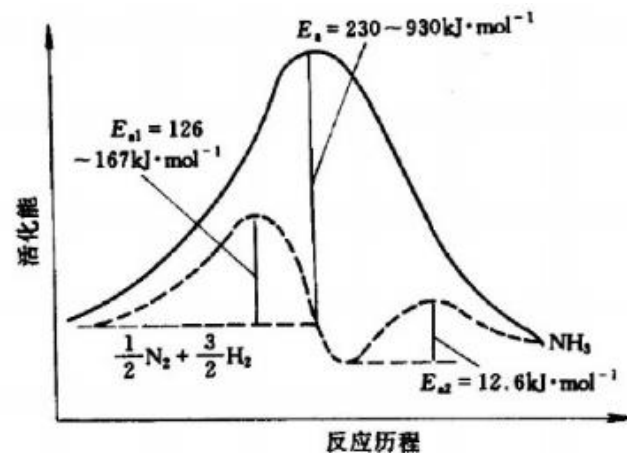
- 催化剂：能显著**改变**反应速率，但不影响化学平衡；
- 正催化剂、负催化剂（抑制剂）



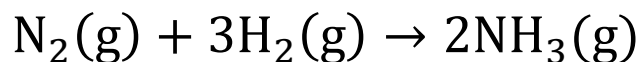
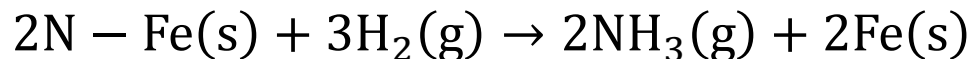
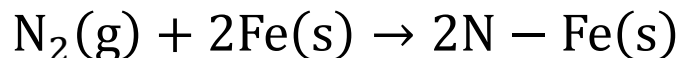
合成 NH_3 过程中 N_2 的催化吸附

合成氨反应

Fe催化剂显著降低活化能



- 催化剂：能显著改变反应速率，但不影响化学平衡；



例：合成氨反应，不用催化剂： $E_a \sim 254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

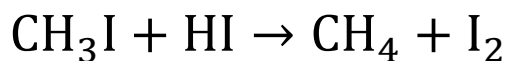
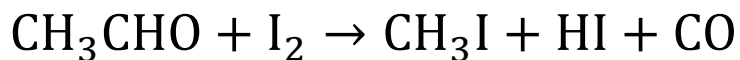
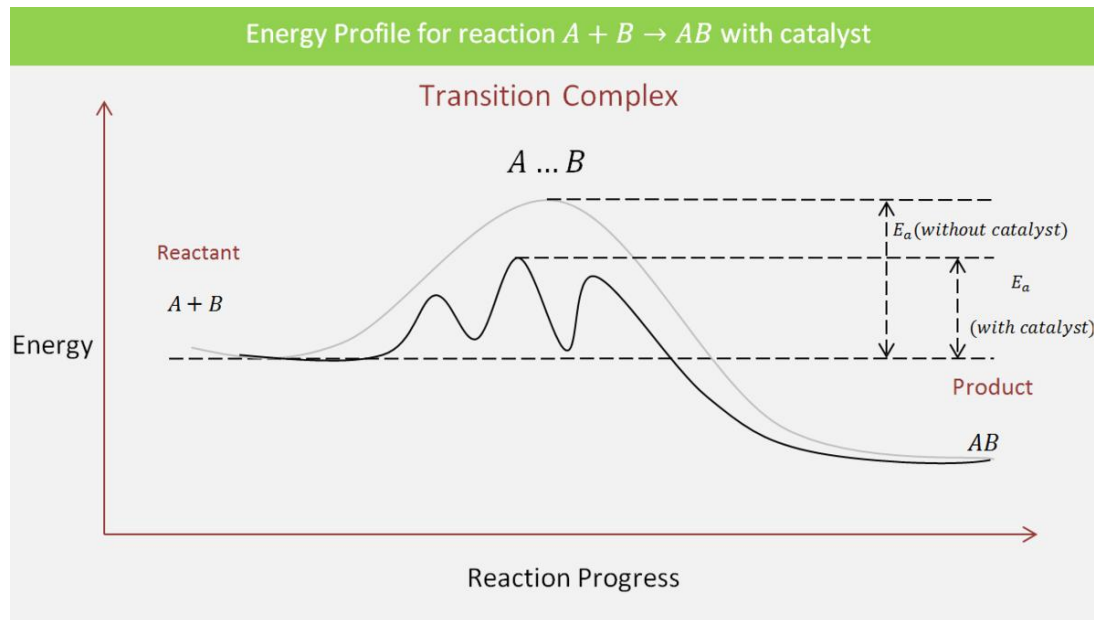
用催化剂： $E_a' \sim 146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

问题：在同样温度下，使用催化剂后反应速度提高多少倍？

应用Arrhenius公式： $\lg \frac{v_2}{v_1} = \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a - E_a'}{2.30RT} = \frac{254 - 146}{2.30 \times 0.00831 \times 298}$

$$\frac{v_2}{v_1} = 8 \times 10^{18}$$

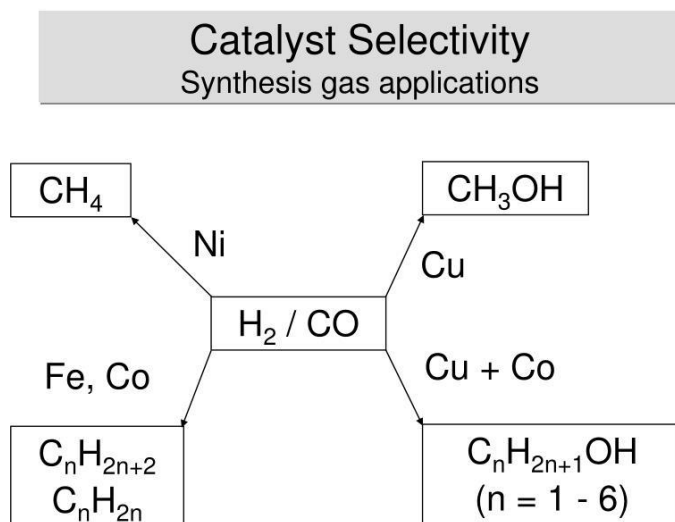
- 催化剂起作用的方式：改变反应历程，降低活化能



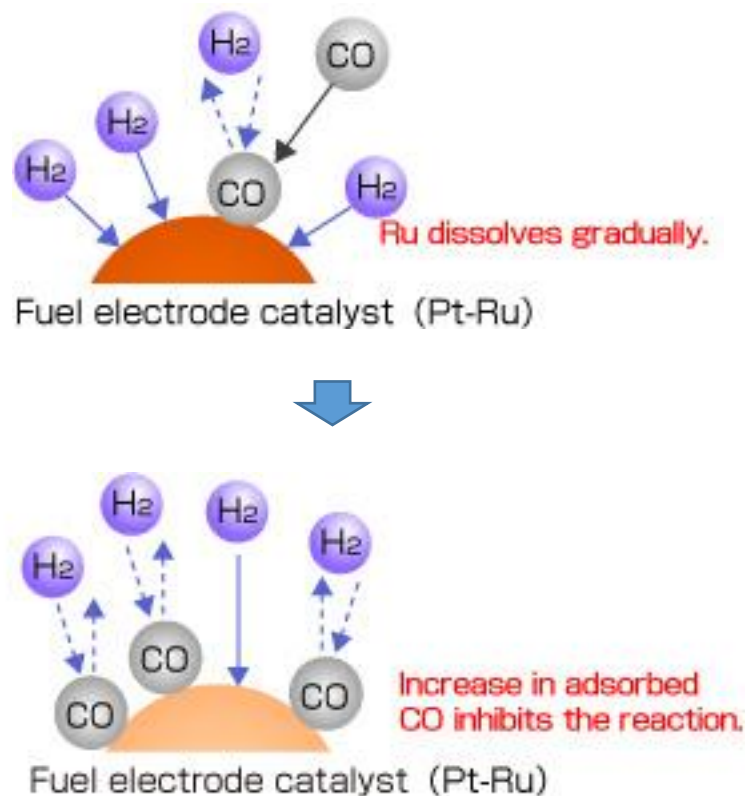
- 一个反应可被不同物质催化，催化效果不同

催化剂

- 催化剂具有选择性
- 催化剂易中毒，可再生；



Catalysis and Catalysts - Activity, Selectivity and Stability

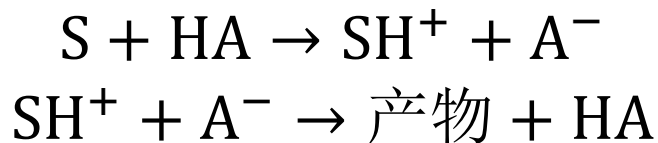


均相催化

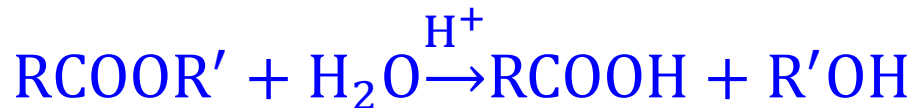
- 催化剂与反应物处于同一相的催化反应。
- 催化反应通常在气相或液相进行。

实例一：酸碱催化

通常指通过改变溶液的pH值来改变反应的速率

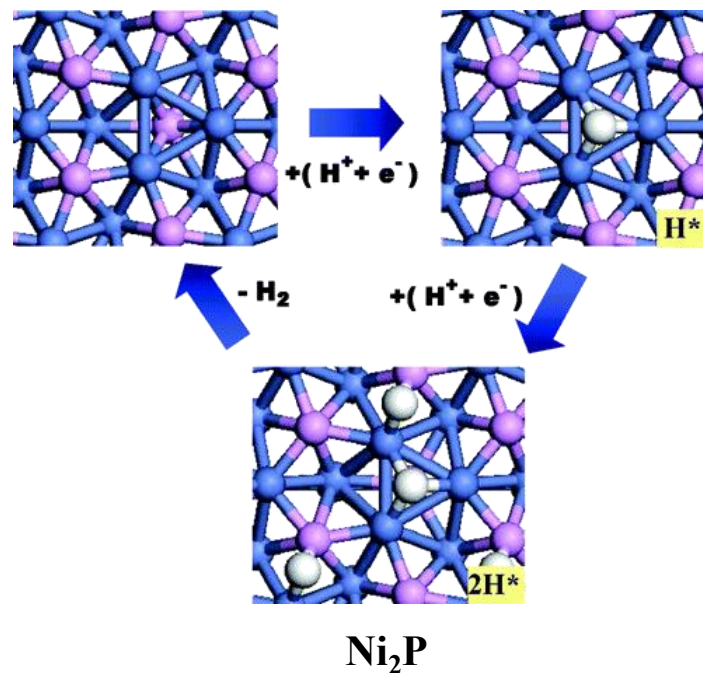
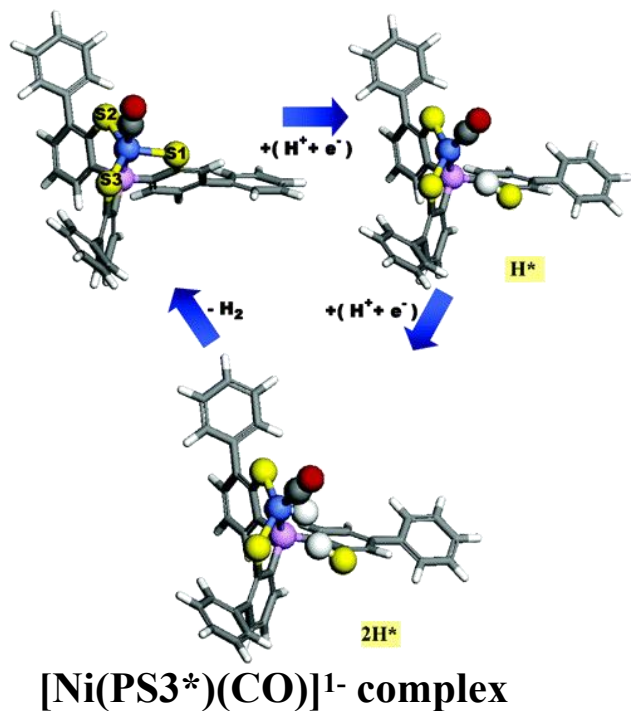


在上述反应中，HA参与反应并且改变了反应的路径，但是本身在反应开始和结束时保持不变。



非均相催化（多相催化）

- 催化剂和反应物分处不同相
- 催化剂主体是固态过渡金属、金属氧化物或金属含氧酸盐
- 一般用吸附作用来解释催化机理



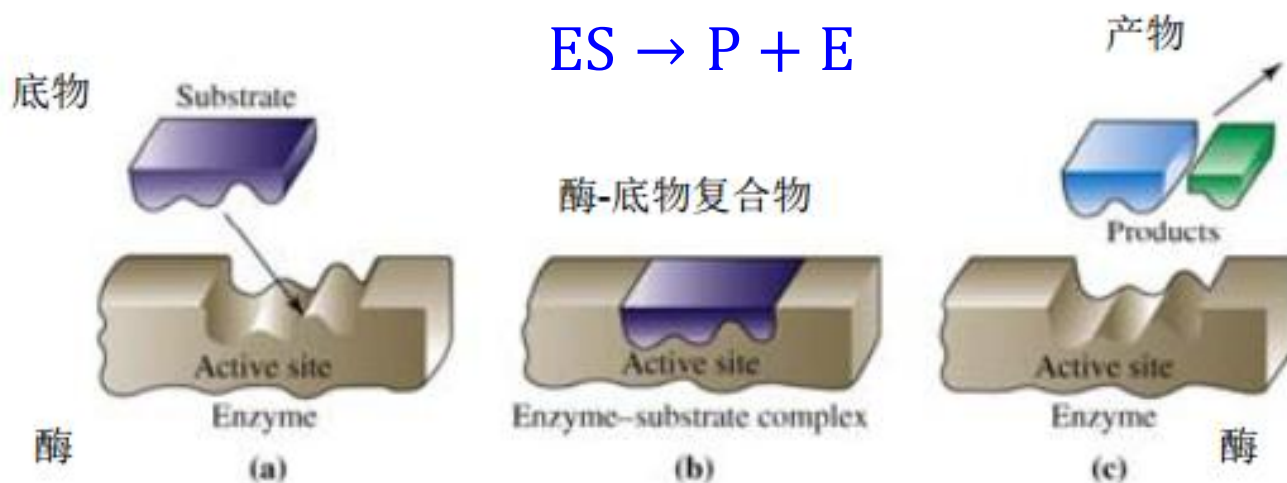
白色：H，蓝色：Ni，紫色：P

非均相催化（多相催化）

- Au、Ag、Pt、Pd、Co、Ni等催化剂性能优异
- 成本昂贵
- 负载催化剂
 - 载体：硅胶、氧化铝
 - 催化剂尺寸减小，表面积增大，减少负载量
 - 单原子催化

酶催化

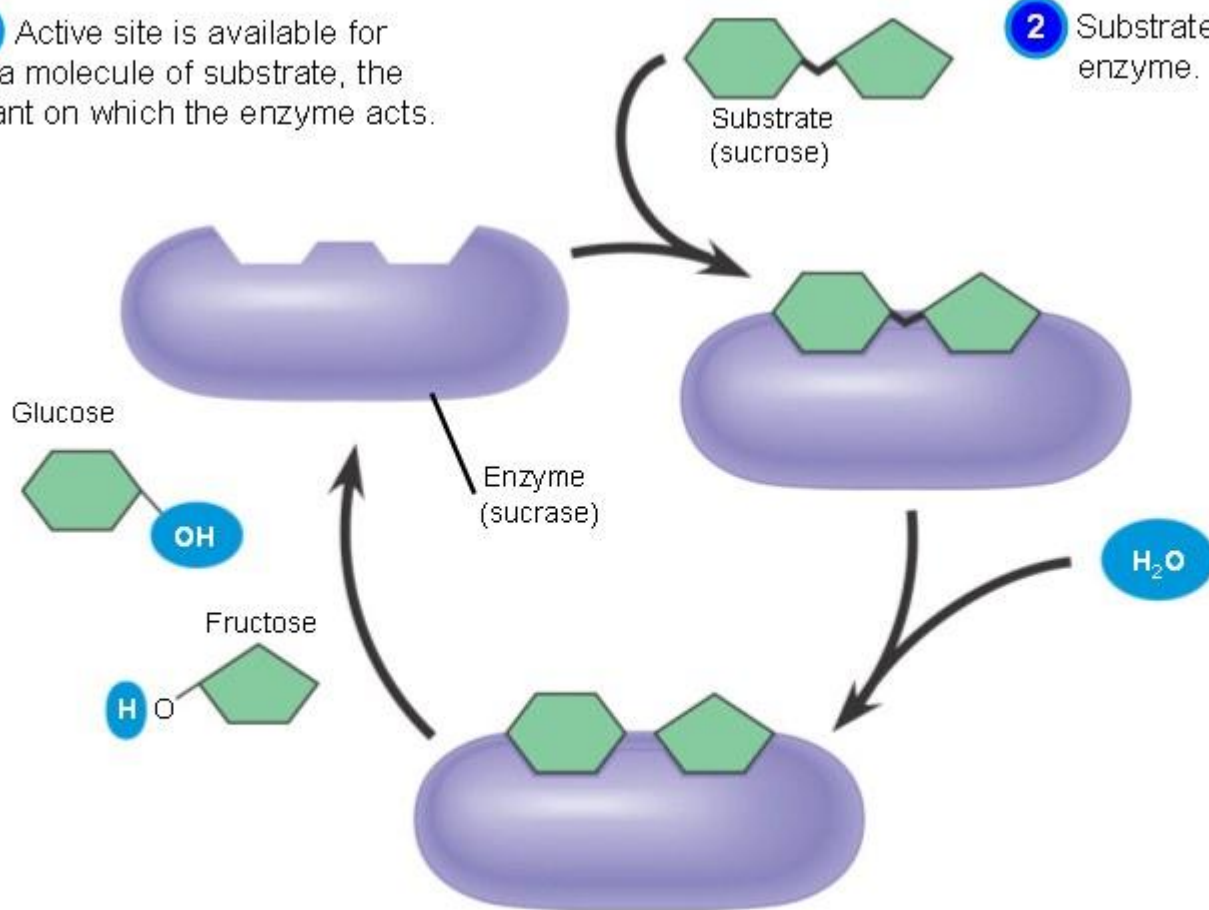
- 生物体内普遍存在
- 底物与酶
 - 处于特定的相应空间位置，形成中间活化物，
 - 反应历程变化，降低活化能
 - 锁钥模型



锁钥模型用于解释酶的高效和选择性

1 Active site is available for a molecule of substrate, the reactant on which the enzyme acts.

2 Substrate binds to enzyme.

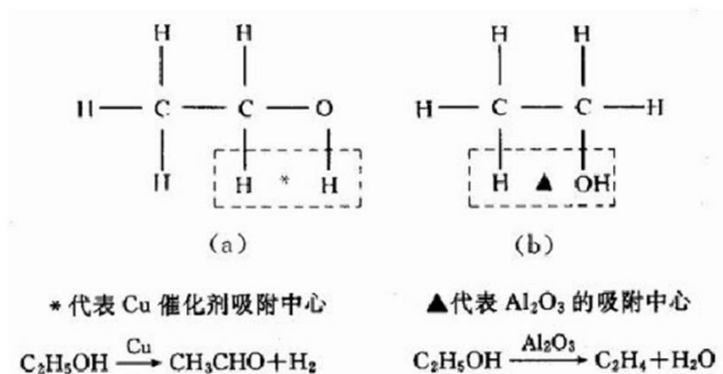


3 Substrate is converted to products.

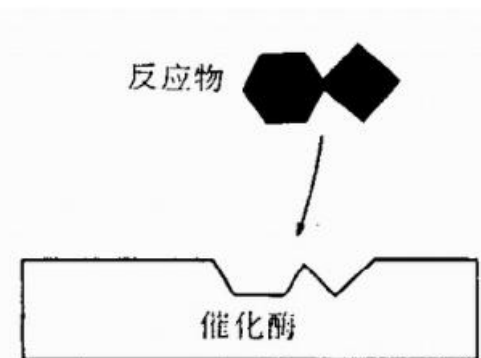
4 Products are released.

催化剂性能评价指标

- 活性：催化剂加快反应速率的量度
- 选择性：
 - 许多化学反应往往可以生成多种产物
 - 选择适当的催化剂可以是反应定向进行



催化剂的吸附中心与选择性



- 锁钥模型：
 - 活性中心是一些具有特定集合构型和尺度的活性空穴
 - 只有形状和大小适宜的反应物离子方可被空穴吸附形成中间产物

催化剂性能评价指标

- 稳定性
 - 催化剂的寿命
 - 催化剂中毒
- 再生性
 - 任何一种催化剂在使用一定时间后，活化中心总是逐渐被破坏
 - 经过适当处理，催化活性可恢复，称为催化剂的再生