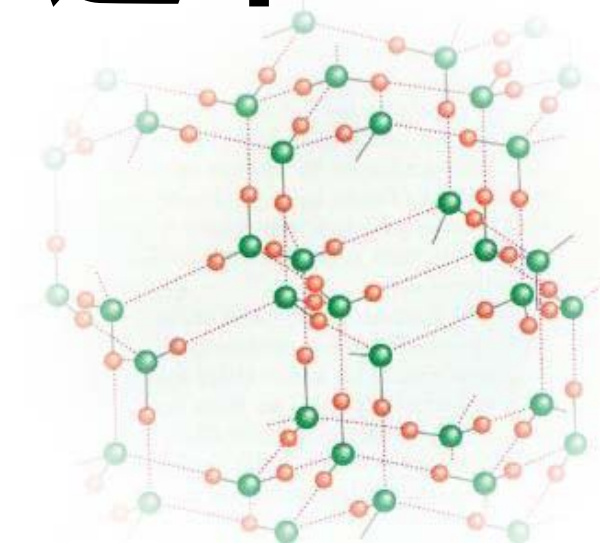




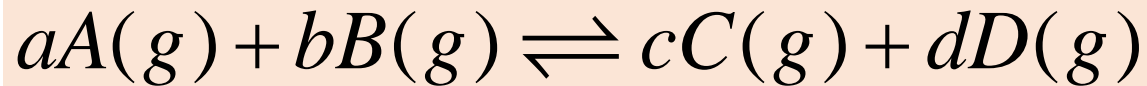
西安交通大学化学学院
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY SCHOOL OF CHEMISTRY

第八章 化学反应速率

参考学时：2



引言



反应方向性?

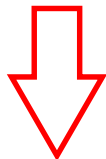
化学反应Gibbs函数变



反应进行的限度?

化学反应平衡常数

化学反应Gibbs函数变 < 0 ,
反应平衡常数足够大!



能否观察到化学反应的发生?

引言

- ◆ 一些热力学上判断极有可能发生的反应，在人们所观测的范围内却未必能发生！



$$\Delta_r G_m^\ominus(298K) = -475 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

常温难以察觉！



$$\Delta_r G_m^\ominus(298K) = -334 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad K_p^\ominus = 1.9 \times 10^{60} (298K)$$

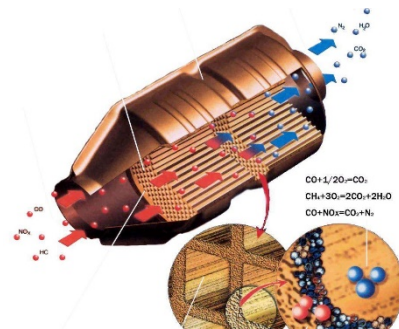
若该反应能很容易发生，则可解决尾气污染问题！

引言



反应的现实性:

反应进行太慢，在有限的时间内，几乎不能进行反应！



反应进行的快慢？

化学反应速率

化学反应：可能性问题（化学热力学）

现实性问题（化学动力学）

研究影响反应速率的因素及如何采取措施，来控制反应的速率！

Part 8

第八章 化学反应速率

■ 8.1 概述

■ 8.2 浓度对化学反应速率的影响

■ 8.3 温度对化学反应速率的影响

■ 8.4 催化剂对化学反应速率的影响

■ 8.5 几种特殊的化学反应



8.1 概述

- 8.1.1 反应速率的定义
- 8.1.2 平均速率与瞬时速率
- 8.1.3 反应速率的实验测定



8.1 概述

- 许多实际经验表明，**一些热力学上判断极有可能性的反应，实际却未必发生。**这是因为这些反应的速率太小，在有限的时间内，几乎不能进行反应。这便需要研究影响反应速率的因素及如何采取措施，来控制反应的速率。
- 可见，对于化学反应来说，**可能性与现实性的研究是同样重要的。**



8.1.1 反应速率的定义

- ◆ 根据国际上的规定，我国是采用反应进度来表示化学反应速率的。化学反应进行的程度即反应进度 ξ 是随时间而变化的。化学反应速率可用反应进度随时间的变化率来表示，其严格的数学定义式为：

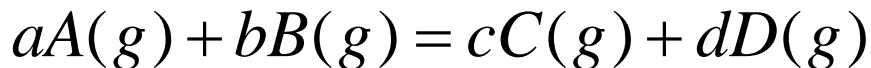
$$v = \dot{\xi} = d\xi / dt$$

- ◆ 式中 v 即为化学反应速率，其SI单位量纲为 mol/s（或 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ，摩每秒）。

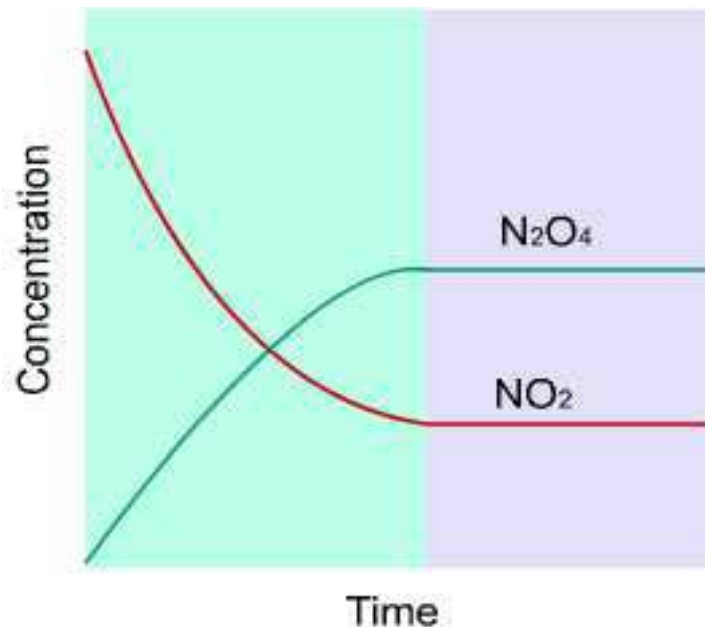
8.1.1 反应速率的定义

□ 反应进度的定义

对于一般反应,



$$\begin{aligned}\xi &= -\frac{n_A - n'_A}{a} = -\frac{n_B - n'_B}{b} \\ &= \frac{n_C - n'_C}{c} = \frac{n_D - n'_D}{d}\end{aligned}$$



例如反应 $2NO_2 = N_2O_4$ 的反应物和生成物的变化情况如图所示。

8.1.2 平均速率和瞬时速率

□ 反应速率的表达



Table 16.1 Concentration of O_3 at Various Times in Its Reaction with C_2H_4 at 303 K

Time (s)	Concentration of O_3 (mol/L)
0.0	3.20×10^{-5}
10.0	2.42×10^{-5}
20.0	1.95×10^{-5}
30.0	1.63×10^{-5}
40.0	1.40×10^{-5}
50.0	1.23×10^{-5}
60.0	1.10×10^{-5}

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_4]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t}$$

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t}$$

$$\text{1分钟平均} = 3.50 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$$

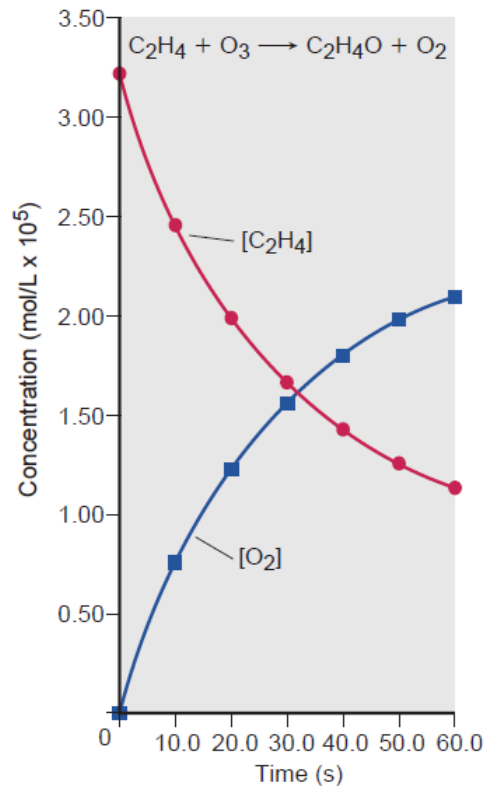
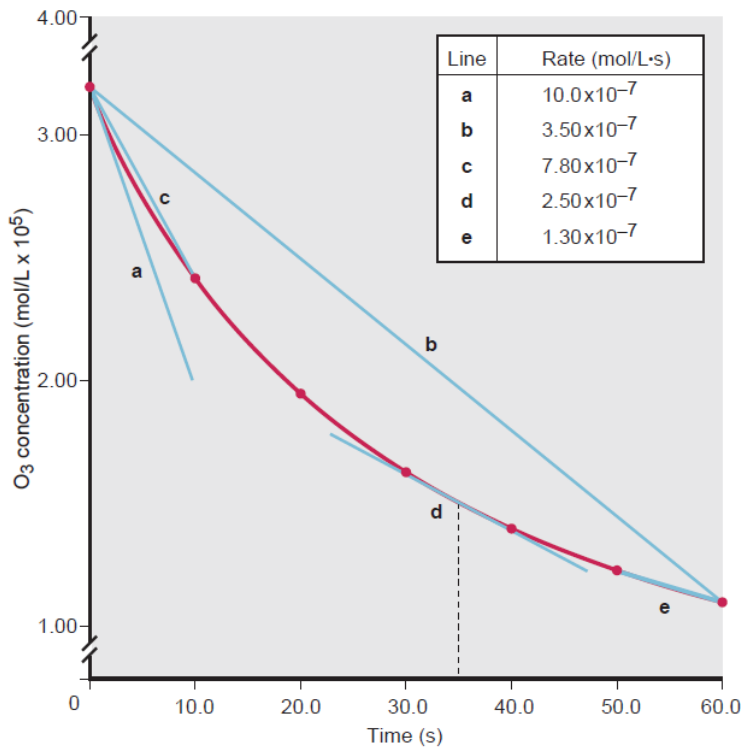
$$\text{0-10 s} = 7.80 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$$

$$\text{50-60 s} = 1.30 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$$



8.1.2 平均速率和瞬时速率

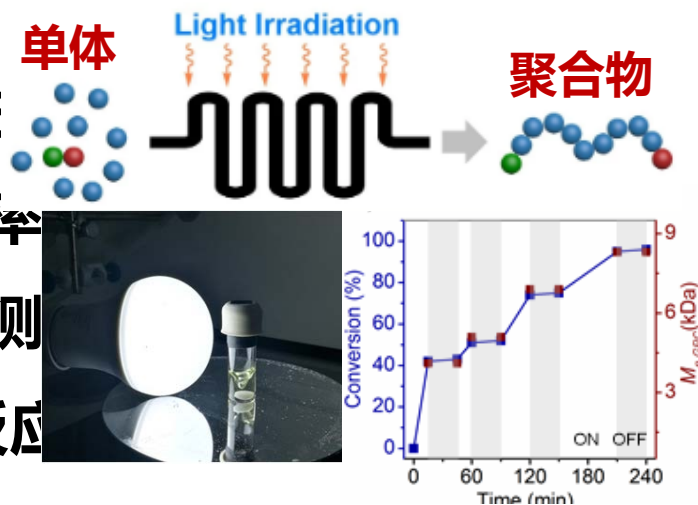
□ 反应速率随时间的变化





8.1.3 反应速率的实验测定

◆ **化学分析法** — 就是指在化学反应进行过程中，并采取措施使所取样品的反应速率不受催化剂、稀释等方法，然后迅速测定其含量，从而由这些测试值求得化学反应速率。



◆ **物理化学分析法** — 是指通过测试反应系统中某物理性质随时间的变化来确定体系中反应物或生成物浓度变化的方法。

Part 8

第八章 化学反应速率

- 8.1 概述
- 8.2 浓度对化学反应速率的影响
- 8.3 温度对化学反应速率的影响
- 8.4 催化剂对化学反应速率的影响
- 8.5 几种特殊的化学反应



8.2 浓度对化学反应速率的影响

- 8.2.1 自由碰撞理论
- 8.2.2 基元反应及速率方程式
- 8.2.3 化学反应的级数

8.2.1 自由碰撞理论

□ 基本概念和理论要点

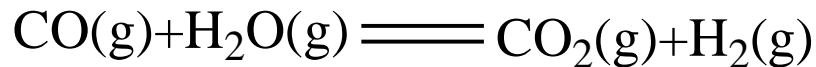
(1) 有效碰撞与弹性碰撞

- **有效碰撞**(effective collision):
能发生反应的碰撞;
- **弹性碰撞**(elastic collision):
不发生反应的碰撞。

(2) 有效碰撞理论要点:

**只有有效碰撞才能使反应物
转化为产物。**

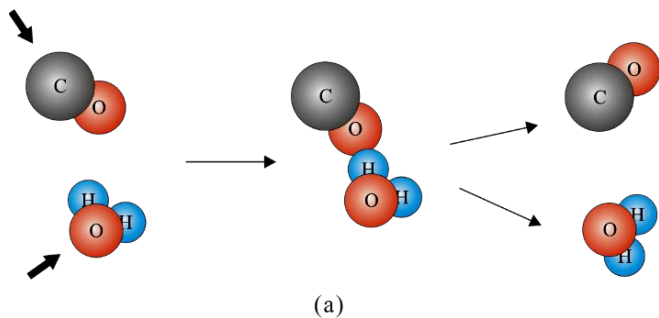
例:



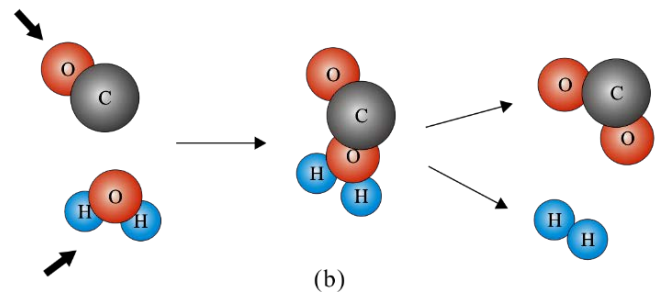


8.2.1 自由碰撞理论

(a) 弹性碰撞



(b) 有效碰撞



- 发生有效碰撞两个条件：
 - 1) 需有足够的能量
 - 2) 碰撞时要有合适的方向

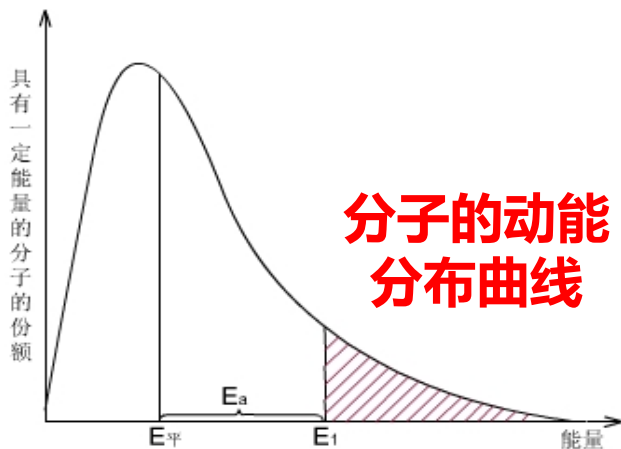


8.2.1 自由碰撞理论

□ 基本概念和理论要点—活化分子与活化能

- **活化分子**：具有较大的动能并能够发生有效碰撞的分子。
- **活化能 (activation energy) E_a**

活化分子具有的**最低能量**与反应物分子的**平均能量之差**。一般化学反应的活化能在 $42 \sim 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间，单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$E_{\text{平}}$ — 分子平均动能;

E_1 — 活化分子具有的最低能量;

8.2.1 自由碰撞理论

□ E_a 特点:

- E_a 为正值。
- 不同的反应, E_a 不同; 同一反应的不同途径 E_a 不同。
- E_a 与反应物本性 & 途径有关, 与 c 、**" T "** 无关。
- 其它条件一定时, $E_a \downarrow, \nu \uparrow$

(E_a 是反应进行的能量障碍 — **能垒**)

8.2.1 自由碰撞理论

□ 化学反应速率的计算

$$v = z \times f \times p$$

- Z 为单位体积内的碰撞频率,

$$z \propto c$$

- f 为活化分子分数 (能量因子)

$$f = \frac{\text{有效碰撞频率}}{\text{总碰撞频率}} = e^{-E_a/RT}$$

- p 为碰撞时的方位因子



8.2.2 基元反应及速率方程式

对基元反应： $A+B \rightarrow \text{products}$

$$v = z f p$$

$$= z' [A][B] e^{-E_a/RT} p$$

$$= A e^{-E_a/RT} [A][B]$$

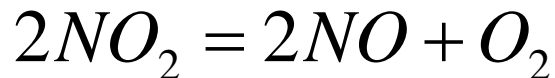
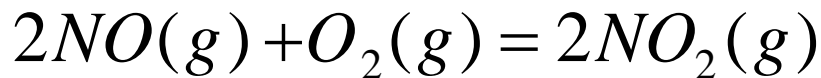
$$= k [A][B] \quad (\text{质量作用定律})$$

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{著名的Arrhenius 方程式})$$

8.2.2 基元反应及速率方程式

□ 基元反应概念

- 基元反应是指**反应物**（分子、原子、离子等）**一步就直接转化为生成物的反应**。例如，



- 但是，绝大多数的反应都不是基元反应，而是分步完成的，这样的反应称为**复杂反应**。

8.2.2 基元反应及速率方程式

□ 质量作用定律概念

- 在一定温度下，化学反应速率和各反应物浓度的乘积成正比，各浓度项的指数等于化学反应方程式中各反应物质的计量系数。这一规律，称作**质量作用定律**。

对于一般反应， $aA(g) + bB(g) = pC(g) + qD(g)$

则有： $v = kc^a(A) \cdot c^b(B)$

- 上式称为**反应速率方程式**， k 为速率常数。大量实验证明，质量作用定律只适用于基元反应。

8.2.2 基元反应及速率方程式

□ 反应分子数概念

- 对于基元反应，直接相互作用所必需的反应物分子（离子、原子以及自由基等）数称为**反应分子数**。

如反应， $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$

反应中只有一个反应物分子，故反应分子数为1

如反应， $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$

反应中只有两个反应物分子，故反应分子数为2



8.2.3 化学反应的级数

□ 反应级数概念

➤ 公式 $v = kc^a(A) \cdot c^b(B)$ 中，指数 a 、 b 分别表示物质A、B的浓度对反应速率的影响程度，称**分级数**。分级数之和，称**反应级数**，用 n 表示。

若 $n = a + b = 1$ ，称一级反应；

若 $n = a + b = 2$ ，称二级反应；

依此类推。

8.2.3 化学反应的级数

例：对于反应 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ 的浓度变化和速率测定数据如下 (50°C)

序号	$c(\text{NO})$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c(\text{Cl}_2)$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$v(\text{NOCl})$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
(I)	0.250	0.250	1.43×10^{-6}
(II)	0.250	0.500	2.86×10^{-6}
(III)	0.500	0.500	1.14×10^{-5}

1. 写出该反应的速率方程式。
2. 计算 50°C 时该反应的速率常数 k 。
3. 计算当 $c(\text{NO}) = c(\text{Cl}_2) = 0.200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的反应速率 v 。



8.2.3 化学反应的级数

序号	$c(\text{NO})$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c(\text{Cl}_2)$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$v(\text{NOCl})$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
(I)	0.250	0.250	1.43×10^{-6}
(II)	0.250	0.500	2.86×10^{-6}
(III)	0.500	0.500	1.14×10^{-5}

(1) **解:** 从(I)和(II)组数据看, $c(\text{NO})$ 保持不变, $c(\text{Cl}_2)$ (II)比(I)的浓度增加一倍, 反应速率也增大一倍, 即 $v \propto c(\text{Cl}_2)$

从(II)和(III)组数据看, $c(\text{Cl}_2)$ 保持不变, $c(\text{NO})$ (III)是(II)的两倍, 而(III)为(II)的4倍, 即 $v \propto c^2(\text{NO})$

将两式合并得: $v \propto c(\text{Cl}_2) c^2(\text{NO})$

则该反应速率方程为: $v = k c(\text{Cl}_2) c^2(\text{NO})$

8.2.3 化学反应的级数

(2) 计算50°C时该反应的速率常数 k 。

解：由三组数据中的任一组，代入速率方程式中都可求得 k 。现在代入第3组数据：

$$k = \frac{v}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{Cl}_2)} = \frac{1.14 \times 10^{-5}}{(0.500)^2 \times 0.500} = 9.12 \times 10^{-5} (\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

(3) 计算当 $c(\text{NO}) = c(\text{Cl}_2) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率 v 。

解：将 $c(\text{NO}) = c(\text{Cl}_2) = 0.200 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 代入方程

$$\begin{aligned} v &= kc^2(\text{NO})c(\text{Cl}_2) \\ &= 9.12 \times 10^{-5} \times (0.200)^2 \times (0.200) \\ &= 0.73 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \end{aligned}$$

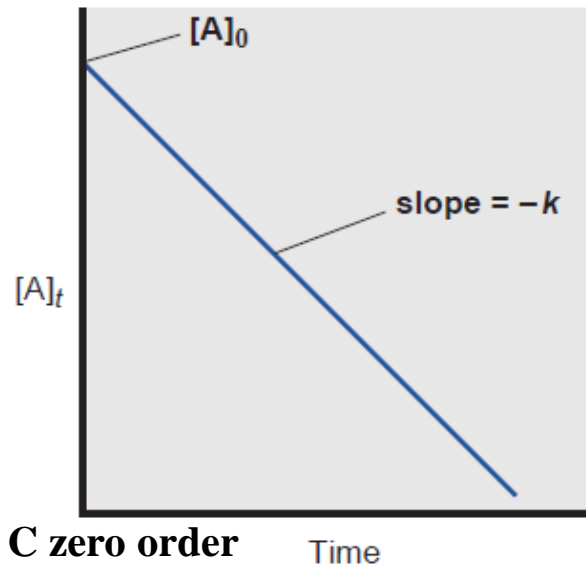


8.2.3 化学反应的级数

□ 浓度与反应时间的关系

对于一般零级反应, $A \rightarrow \text{生成物}$, 如 $c(A)_0$ 、 $c(A)_t$ 分别表示反应物的初始浓度和 t 时浓度, 则零级反应的浓度-时间关系式为:

$$v = -dc(A)/dt = k \quad \text{或} \quad c(A)_t = c(A)_0 - kt$$



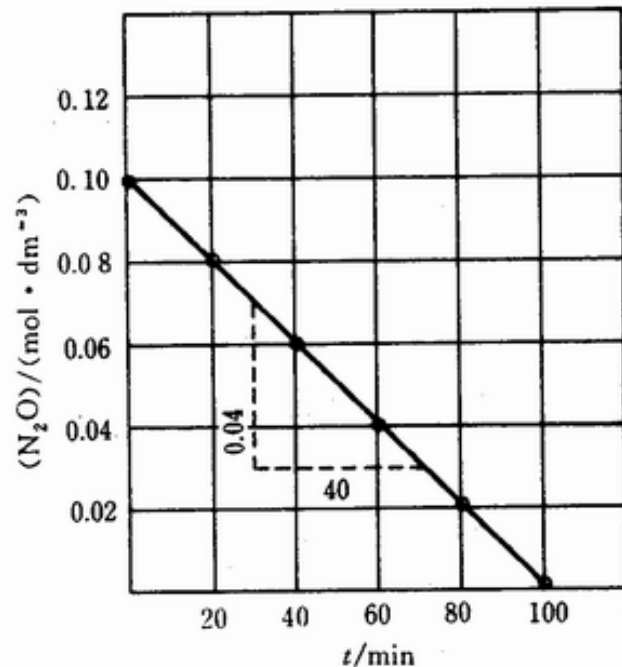
8.2.3 化学反应的级数

■ 案例

N_2O 在金粉表面的热分解

t / min	$\text{N}_2\text{O} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	0.100
20	0.080
40	0.060
60	0.040
80	0.020
100	0

$$k = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



N_2O 在金表面热分解反应的 $(\text{N}_2\text{O})-t$ 图

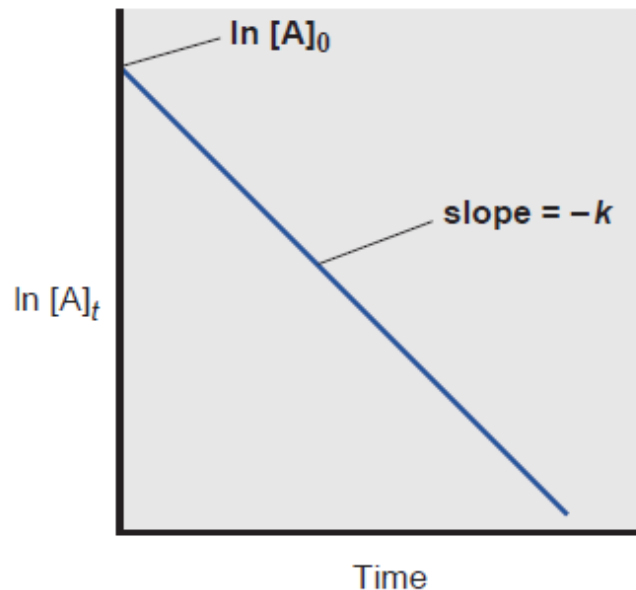
8.2.3 化学反应的级数

- 对一般的一级反应： $A \rightarrow \text{生成物}$
积分换对数可得：

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \quad (\text{first-order reaction; rate} = k[A])$$

$$\ln [A]_0 - \ln [A]_t = kt$$

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$



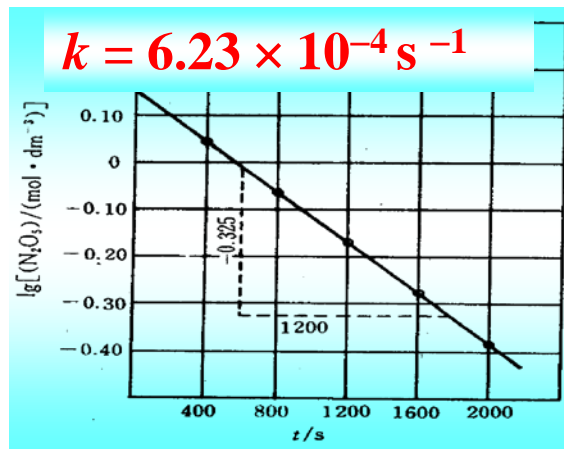
A First order

8.2.3 化学反应的级数

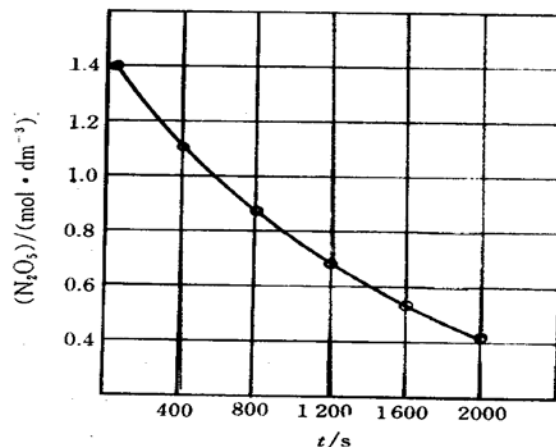
■ 案例

N_2O_5 在 CCl_4 溶剂中的分解反应速率 (318 K)

t / s	0	400	800	1200	1600	2000
$(\text{N}_2\text{O}_5) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.40	1.10	0.87	0.68	0.53	0.42
$\lg(\text{N}_2\text{O}_5)$	0.146	0.041	-0.06	-0.17	-0.28	-0.38



N_2O_5 分解反应的 $\lg(\text{N}_2\text{O}_5)-t$ 图



N_2O_5 分解反应的 $(\text{N}_2\text{O}_5)-t$ 图

8.2.3 化学反应的级数

案例

- 在一级反应中，反应物分解一半（时）所需的时间是一常数，与浓度无关。该时间，就称为反应的**半衰期**。

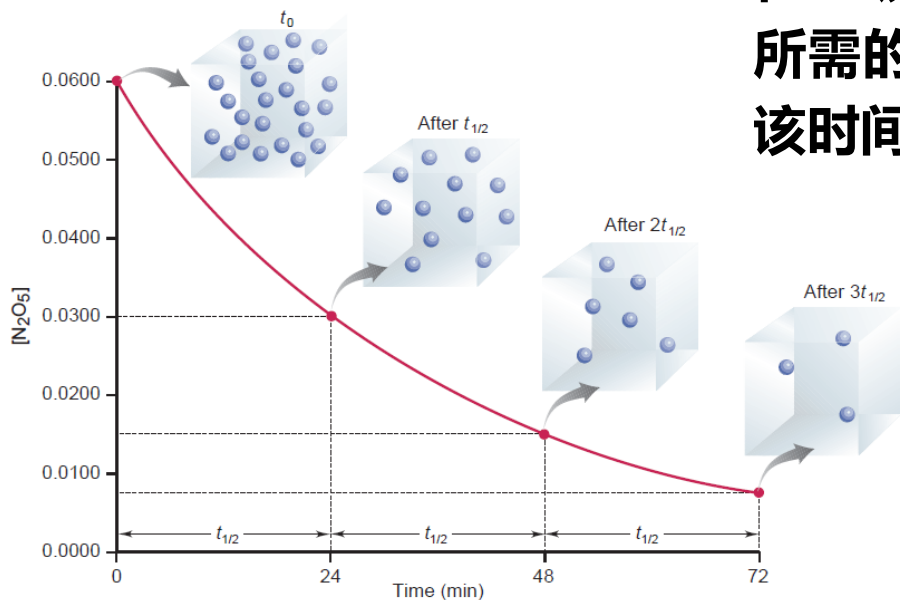


FIGURE 16.7 A plot of $[\text{N}_2\text{O}_5]$ vs. time for three half-lives. During each half-life, the concentration is halved ($T = 45^\circ\text{C}$ and $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0.0600 \text{ mol/L}$). The blow-up volumes, with N_2O_5 molecules as colored spheres, show that after three half-lives, $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{8}$ of the original concentration remains.

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

8.2.3 化学反应的级数

例：从某处遗物古书卷取出的小块纸片，测得其中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值为现在活植物体内比值的0.795倍，试估测这些古书卷的年龄（已知 ^{14}C 的 $t_{1/2} = 5720\text{a}$ ，假定空气中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比例历年不变）。

解：根据方程先算出其一级反应速率常数 k

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5720\text{a}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{a}^{-1}$$

$$X = 0.795 X_0 \quad \lg \frac{X_0}{X} = \frac{kt}{2.303} = \lg \left(\frac{1.000}{0.795} \right) = \frac{1.21 \times 10^{-4} \text{a}^{-1} \cdot t}{2.303}$$

可得： $t = 1900\text{a}$ **即：** 上述古书卷至今已有1900年的历史了。



8.2.3 化学反应的级数

已知 300 K, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 一级分解反应的 $k = 2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $(\text{A})_0 = 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

求: ① $t = 8 \text{ h}$ 时的 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = ?$

② $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 0.40 \rightarrow 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 需要的时间 $t = ?$

③ $t_{1/2} = ?$

解: ① $\lg(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = \lg(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_0 - \frac{k}{2.303} t$

$$= \lg(0.40) - \frac{2.50 \times 10^{-3} \times 8 \times 60}{2.30} = -0.92 \quad (\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

② $\lg \frac{0.010}{0.40} = -\frac{2.50 \times 10^{-3} \times t}{2.30} \quad t = 1.5 \times 10^3 \text{ min} = 25 \text{ h}$

③ $t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{2.50 \times 10^{-3}} = 277 \text{ min} = 4.62 \text{ h}$



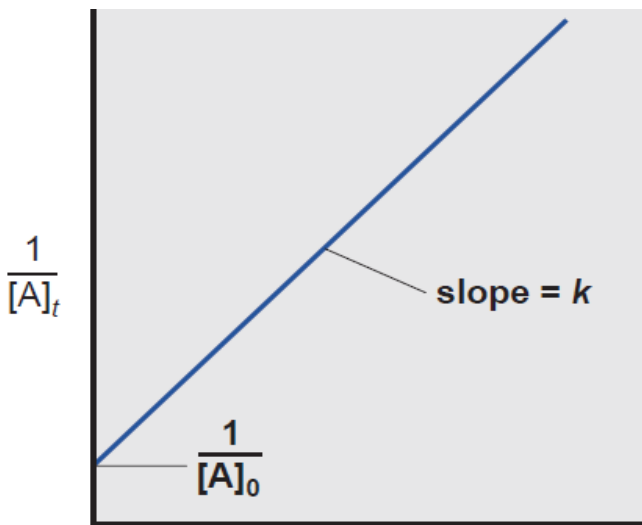
8.2.3 化学反应的级数

➤ 对一般的**二级反应**： $A \rightarrow \text{生成物}$

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

积分换对数可得：

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (\text{second-order reaction; rate} = k[A]^2)$$



B Second order Time

8.2.3 化学反应的级数

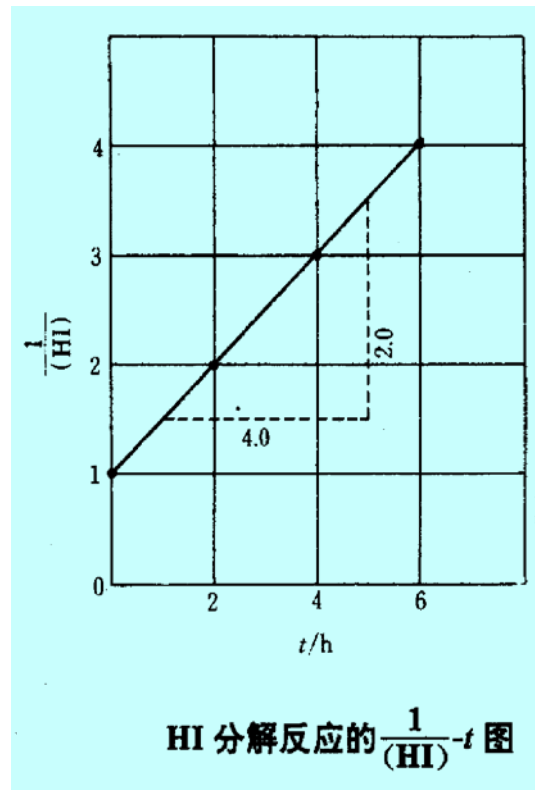
■ 案例

HI(g) 的分解反应速率

t / h	$(\text{HI}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$(\text{HI})^{-1} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$
0	1.00	1.0
2	0.50	2.0
4	0.33	3.0
6	0.25	4.0

$$k = 0.50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$$

- 二级反应速率常数 k 的单位为 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$



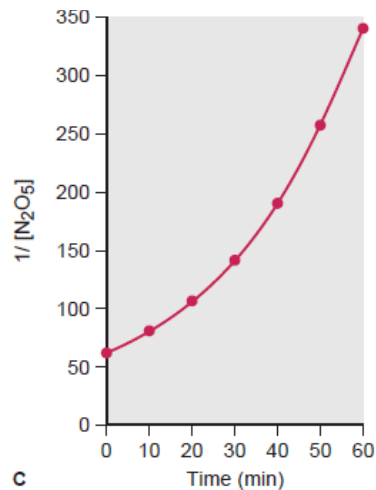
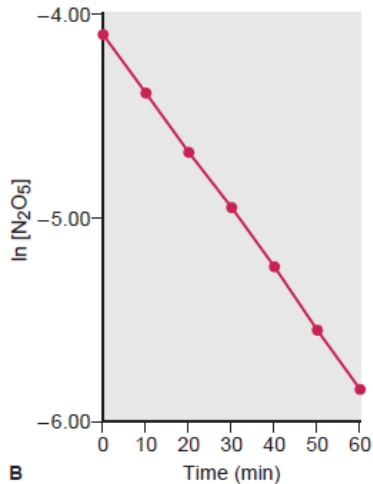
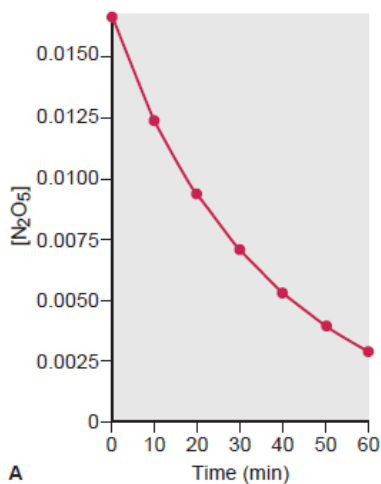


8.2.3 化学反应的级数

□ 实验法测定反应级数

Time (min)	[N ₂ O ₅]	ln [N ₂ O ₅]	1/[N ₂ O ₅]
0	0.0165	-4.104	60.6
10	0.0124	-4.390	80.6
20	0.0093	-4.68	1.1×10^2
30	0.0071	-4.95	1.4×10^2
40	0.0053	-5.24	1.9×10^2
50	0.0039	-5.55	2.6×10^2
60	0.0029	-5.84	3.4×10^2

FIGURE 16.6 Graphical determination of the reaction order for the decomposition of N₂O₅. A table of time and concentration data for determining reaction order appears below the graphs. **A**, A plot of [N₂O₅] vs. time is curved, indicating that the reaction is *not* zero order in N₂O₅. **B**, A plot of ln [N₂O₅] vs. time gives a straight line, indicating that the reaction *is* first order in N₂O₅. **C**, A plot of 1/[N₂O₅] vs. time is curved, indicating that the reaction is *not* second order in N₂O₅. Plots A and C support the conclusion from plot B.



Part 8

第八章 化学反应速率

- 8.1 概述
- 8.2 浓度对化学反应速率的影响
- 8.3 温度对化学反应速率的影响
- 8.4 催化剂对化学反应速率的影响
- 8.5 几种特殊的化学反应



8.3 温度对化学反应速率的影响

□ Arrhenius公式:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

或

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

k — 反应速率常数;

A — 指数前因子, 与反应物碰撞频率、碰撞时分子取向的可能性 (分子复杂程度) 有关;

E_a — 反应的活化能。



阿仑尼乌斯
(1859-1927)

1903年诺贝尔化学奖
(电离理论)



8.3 温度对化学反应速率的影响

□ Arrhenius公式:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

从Arrhenius方程式可得出下列三条推论:

- ① 对某一反应, 活化能 E_a 是常数, $e^{-E_a/RT}$ 随 T 升高而增大, 表明温度升高, k 变大, 反应加快;
- ② 当温度一定时, 如反应的 A 值相近, E_a 愈大则 k 愈小, 即活化能愈大, 反应愈慢;
- ③ 对不同的反应, 温度对反应速率影响的程度不同。

8.3 温度对化学反应速率的影响

例：酯的水解

A

Expt	[Ester]	[H ₂ O]	T (K)	Rate (mol/L·s)	k (L/mol·s)
1	0.100	0.200	288	1.04×10^{-3}	0.0521
2	0.100	0.200	298	2.02×10^{-3}	0.101
3	0.100	0.200	308	3.68×10^{-3}	0.184
4	0.100	0.200	318	6.64×10^{-3}	0.332

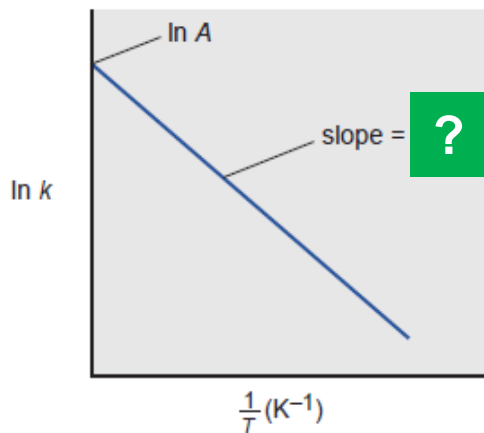


FIGURE 16.9 Graphical determination of the activation energy. A plot of $\ln k$ vs. $1/T$ gives a straight line with slope $= -E_a/R$.

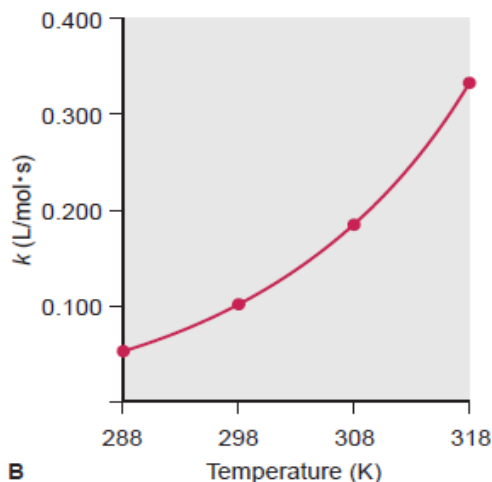


FIGURE 16.8 Dependence of the rate constant on temperature. A, In the hydrolysis of the ester ethyl acetate, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ when reactant concentrations are held constant and temperature increases, the rate and rate constant increase. Note the near doubling of k with each rise of 10 K (10°C). B, A plot of rate constant vs. temperature for this reaction shows an exponentially increasing curve.



8.3 温度对化学反应速率的影响

□ 温度对化学反应速率的影响

设 k_1 为反应在 T_1 时的速率常数, k_2 为 T_2 时的速率常数, $T_2 > T_1$,

$$\text{由} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$$

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

因 $E_a > 0$

必定 $\ln(k_2/k_1) > 0$, $k_2 > k_1$, 即升高温度总是加快化学反应速率。



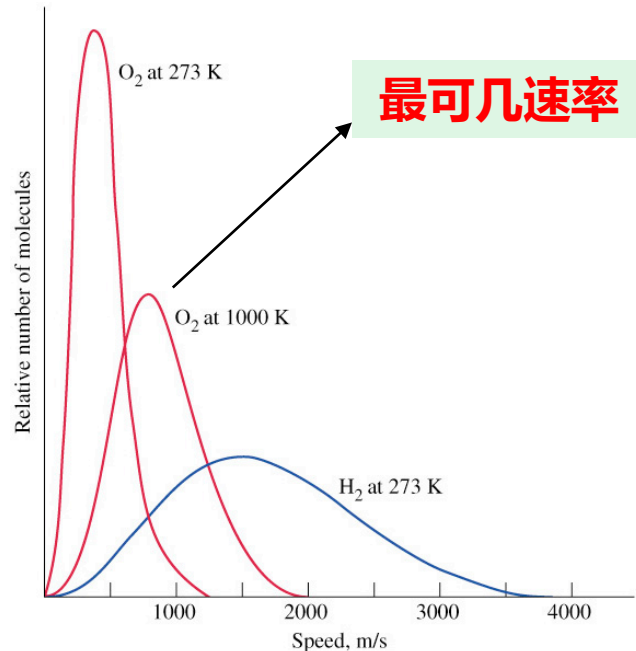
8.3 温度对化学反应速率的影响

□ 分子的速率分布

- 尽管每个分子的运动速率随时都在改变，但分子总体的速率分布却遵循一定的统计规律，即在某特定速率范围内的分子数占总分子数中的份额是可以统计估算的。
- 19世纪60年代物理学家Maxwell和Boltzmann用概率论及统计力学方法从理论上推导了**气体分子速率分布和能量分布的规律**：

$$\frac{dn}{n} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Mu^2}{2RT}} u^2 du$$

- 到20世纪中叶，随着高真空技术的发展，人们通过实验**直接测定了某些气体分子的速率分布**，验证了Maxwell分布律。





8.3 温度对化学反应速率的影响

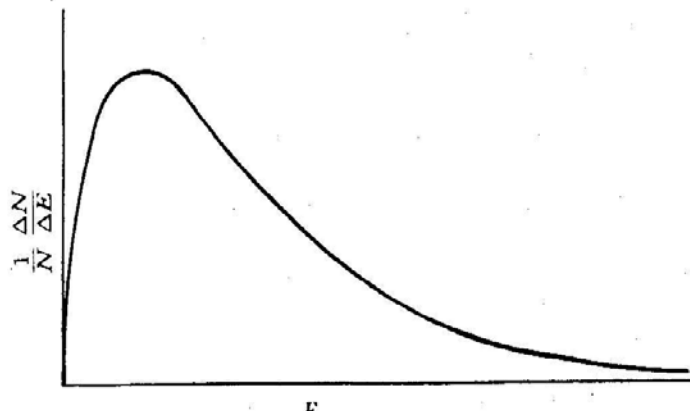
□ 气体分子的能量分布曲线 (Maxwell-Boltzmann分布律)

$$\frac{dn}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{RT}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

若分子只在平面上运动，则可简化积分为：

$$f_E = \frac{n_i}{n_{\square}} = e^{-E/RT}$$

- 式中 $n_{\text{总}}$ 是气态物质的量(mol)， n_i 是指能量等于和大于 E 的气态物质的量(mol)。 E 是指气体分子的摩尔能量， f_E 则是指能量等于和大于 E 的气体分子的份额。



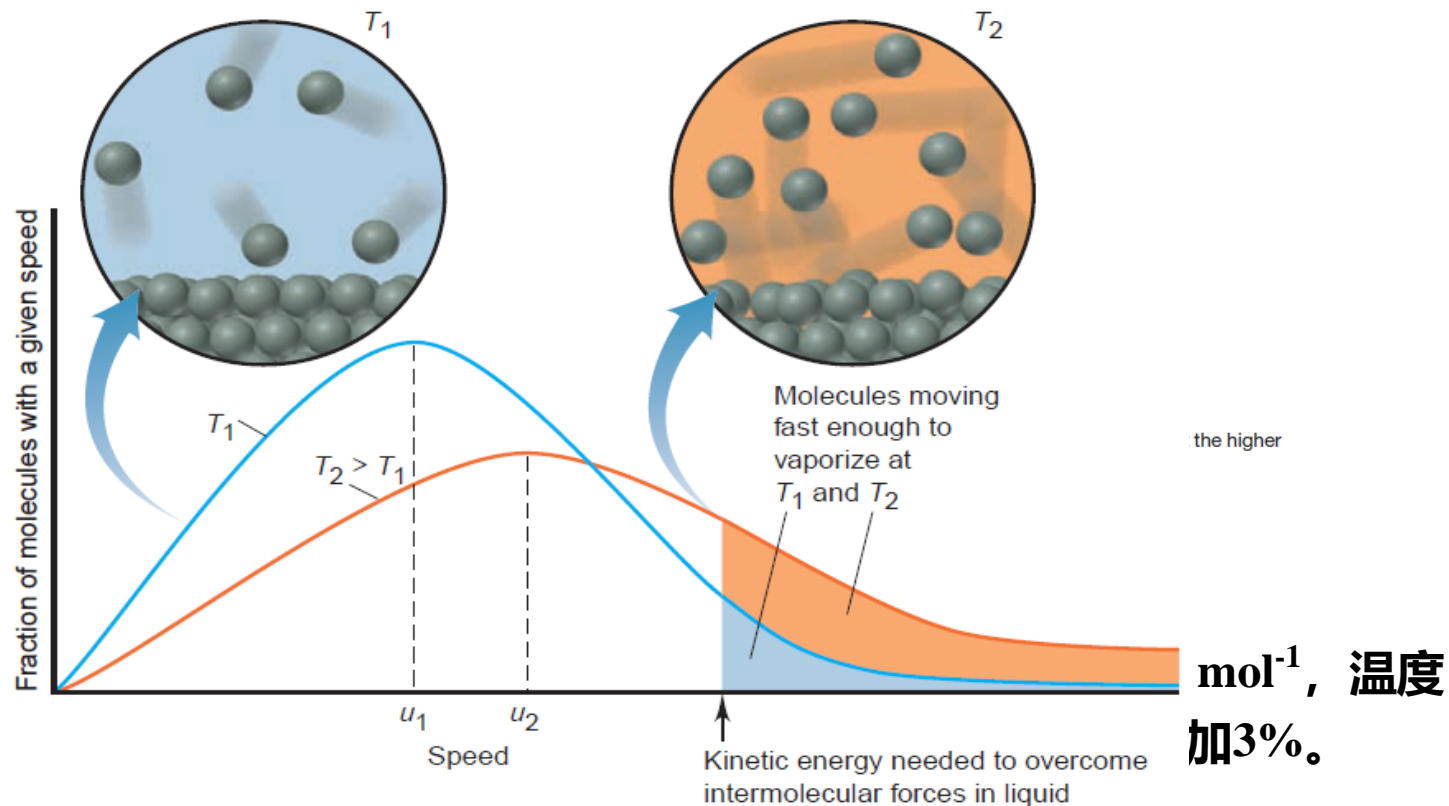
分子能量分布曲线



8.3 温度对化学反应速率的影响

□ 温度影响反应速率的原因

- 分子
 - 活化
- ✓ 反应速
由298 I





8.3 温度对化学反应速率的影响

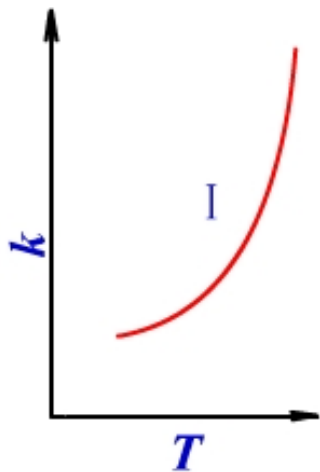
例：一反应的动力学数据如下：

	$2A + B \rightarrow C$		
t	$c(A)$	$c(B)$	v
1) 25°C	1.0	1.0	0.1
2) 25°C	2.0	1.0	0.4
3) 25°C	1.0	4.0	1.6
4) 35°C	1.0	1.0	0.4

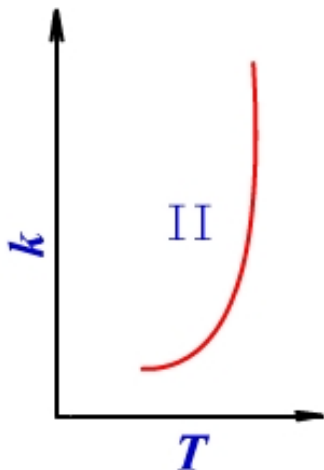
求：(1) 反应的级数；(2) E_a ；(3) 45°C时的 k 。

8.3 温度对化学反应速率的影响

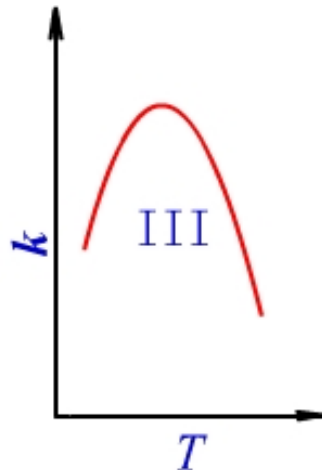
□ 温度对速率影响的特例



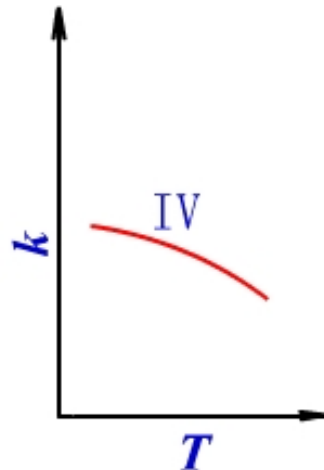
正常型



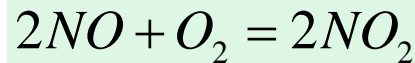
增值型



酶催化型



NO氧化型



反应速率常数随温度变化的类型

Part 8

第八章 化学反应速率

- 8.1 概述
- 8.2 浓度对化学反应速率的影响
- 8.3 温度对化学反应速率的影响
- 8.4 催化剂对化学反应速率的影响
- 8.5 几种特殊的化学反应



8.4 催化剂对化学反应速率的影响

□ 8.4.1 过渡态理论

□ 8.4.2 催化剂对化学反应速率的影响



8.4.1 过渡态理论

□ 过渡态理论简介

- 化学反应不是通过简单碰撞完成的，而是具有足够能量的分子之间互相靠近时，分子中的化学键**经过重排和能量的重新分配**，在反应物变成产物过程中，要经过一个**中间的过渡态**，即反应物分子先形成**活化配合物**。



Henry Eyring
(1901-1981)
USA
Chemist



8.4.1 过渡态理论

□ 过渡态理论要点

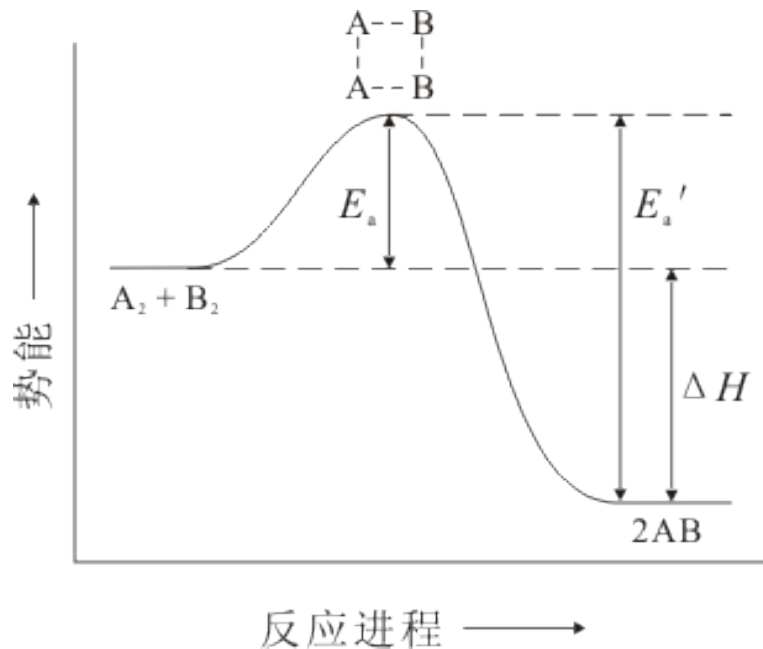
- 具有足够能量的反应物分子相互碰撞，形成一个高能量的过渡状态 — 活化络合物，此络合物极不稳定，既可恢复成反应物，又可转化为产物。



8.4.1 过渡态理论

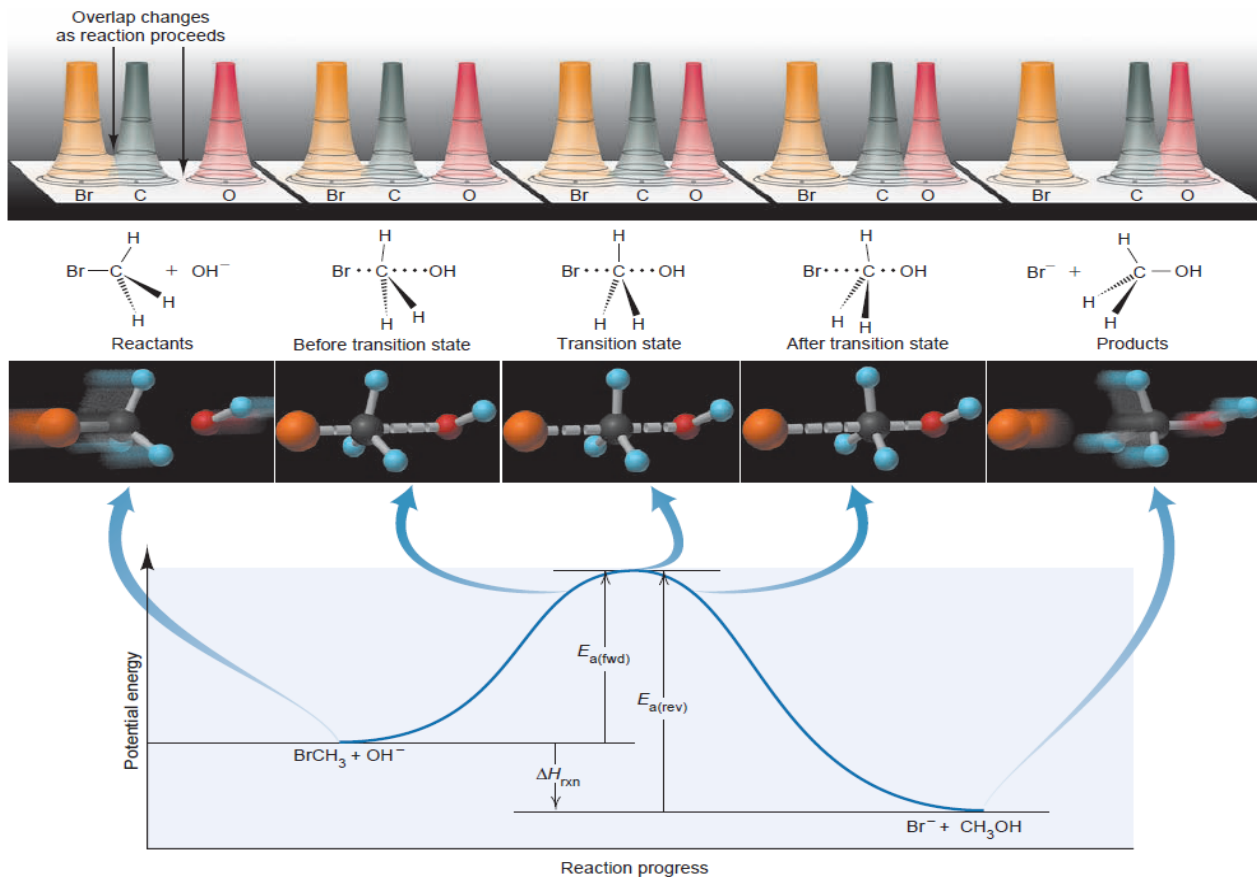
□ 活化能与反应热

- E_a : 活化络合物具有的能量与反应物分子平均能量之差。
- 无论吸热还是放热，反应物分子**必须越过能垒**（即一般分子变成活化分子，或者形成活化络合物的能量）**反应才能进行**。



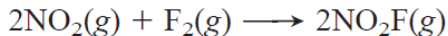
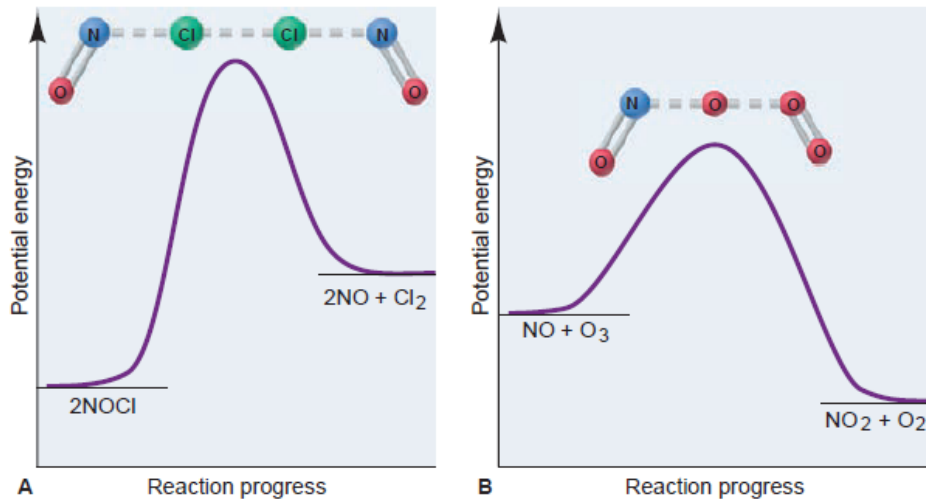


8.4.1 过渡态理论





8.4.1 过渡态理论



The experimental rate law is first order in NO_2 and in F_2 :

$$\text{Rate} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

The accepted mechanism for the reaction is

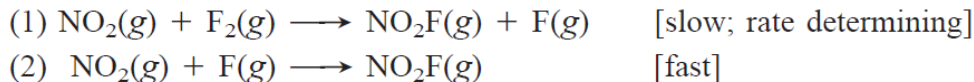


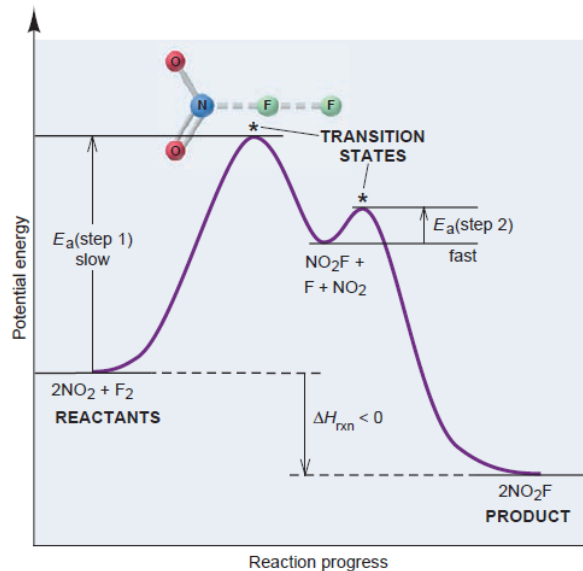
FIGURE 16.17 Reaction energy diagrams and possible transition states for two reactions.



(Despite the formula NOCl , the atom sequence is ClNO .)



Note that reaction A is endothermic and B is exothermic.





8.4.1 过渡态理论

➤ 反应热与 E_a 的关系:

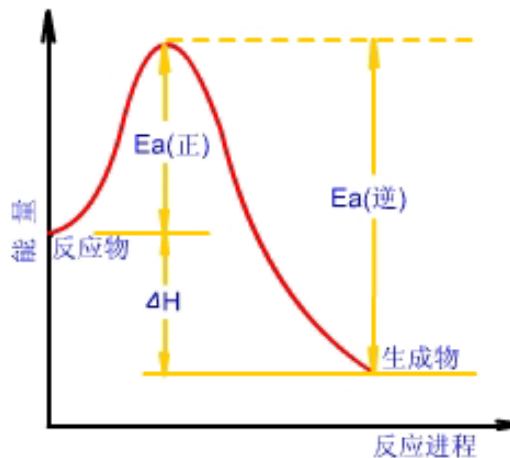
$$\Delta_r H_m = E_a - E_a'$$

$$\Delta_r H_m < 0 \quad (\text{放热反应})$$

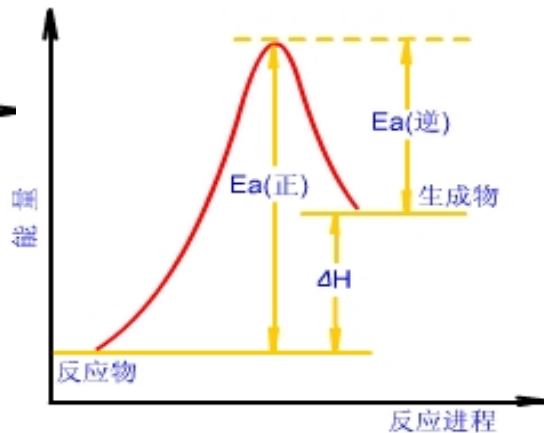
$$\Delta_r H_m > 0 \quad (\text{吸热反应})$$

➤ 过渡状态理论将动力学与热力学联系起来。

(如何联系起来的?)



(a) 放热反应



(b) 吸热反应



8.4.1 过渡态理论

对基元反应: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}}[A][B]$$

$$v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}}[C][D]$$

假设 $K = v_{\text{正}}/v_{\text{逆}}$, 那么:

$$\begin{aligned} K &= v_{\text{正}}/v_{\text{逆}} = k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} \times \{[A][B]/[C][D]\} \\ &= k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}/J \end{aligned}$$

$K > 1$, 反应正向自发进行; $J < k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$

$K < 1$, 反应逆向自发进行; $J > k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$

$K = 1$, 反应达到平衡; $J = k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$

$$k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} = K^{\ominus}!!!!? \quad ? \quad ?$$



8.4.1 过渡态理论

■ 从热力学角度

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

■ 从动力学角度

$$k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} = A' e^{-(E_{a\text{正}} - E_{a\text{逆}})/RT}$$

$$= A' e^{-\Delta_r H^\ominus / RT}$$

$$= A' e^{-(\Delta_r G^\ominus + T\Delta_r S^\ominus) / RT}$$

$$= A'' e^{-\Delta_r G^\ominus / RT} \quad A'' = A' e^{-\Delta_r S^\ominus / R}; \quad A' = A_{\text{正}} / A_{\text{逆}}$$



8.4.2 催化剂对化学反应速率的影响

➤ 催化剂与催化作用

➤ 单相催化与多相催化

8.4.2 催化剂对化学反应速率的影响

□ 催化剂及催化作用

1. **催化剂(catalyst)** — 存在较少量就能显著地加速反应而其本身最后并无损耗的物质。
2. 催化剂的这种改变反应速率的作用，称为**催化作用**。
3. **催化剂的特点：**
 - ✓ 参与反应并在反应前后质量和化学组成不变；
 - ✓ 少量催化剂就能起显著作用；
 - ✓ 在可逆反应中能催化正向反应的催化剂也同样能催化逆向反应，但不能使化学平衡发生移动。
 - ✓ 特殊的选择性(特异性)，易失活。

8.4.2 催化剂对化学反应速率的影响

□ 催化作用

- 催化剂能够加快反应速率的根本原因，是由于改变了反应途径，降低活化能。

设反应



活化能为 E_a ，催化时为 $E_{a, \text{催化}}$ ， $E_{a, \text{催化}} < E_a$ ，

$$\therefore \quad k_{\text{催化}} = Ae^{-E_{a, \text{催化}}/RT} \quad k = Ae^{-E_a/RT}$$

所以

$$\frac{k_{\text{催化}}}{k} = e^{-(E_{a, \text{催化}} - E_a)/RT} > 1, \quad k_{\text{催化}} > k$$

8.4.2 催化剂对化学反应速率的影响

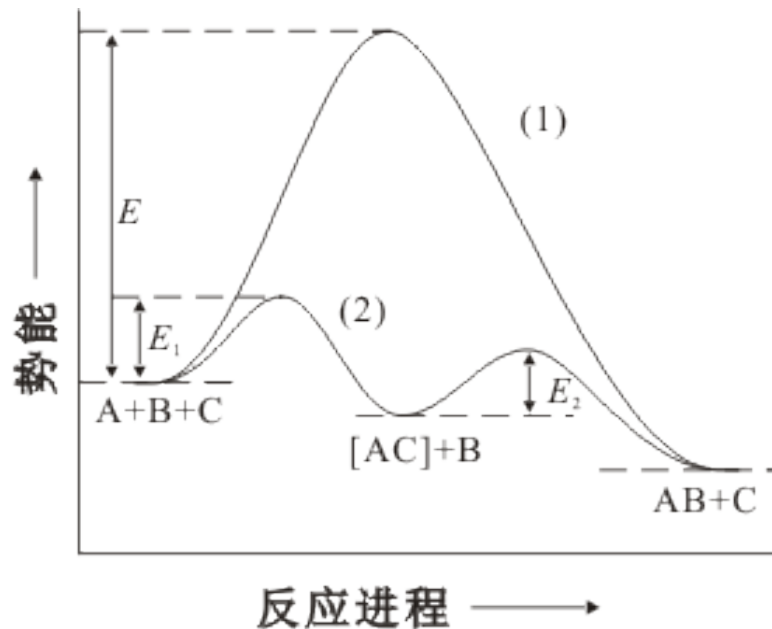
➤ 正、逆反应同时催化



设催化剂C参与下, 反应按以下两步进行

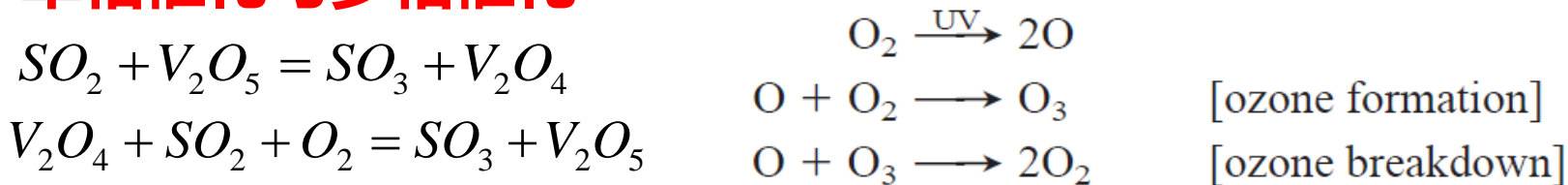


在正向反应活化能降低的同时,
逆向反应活化能也降低同样多。

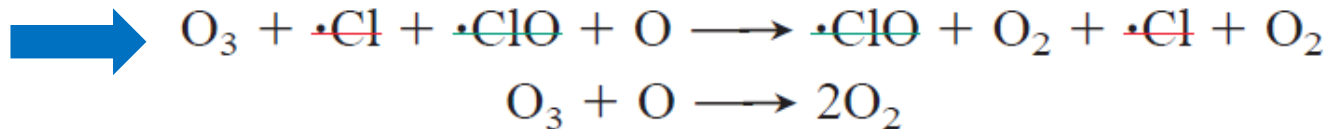
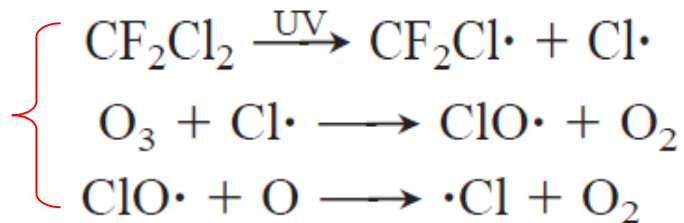


8.4.2 催化剂对化学反应速率的影响

□ 单相催化与多相催化

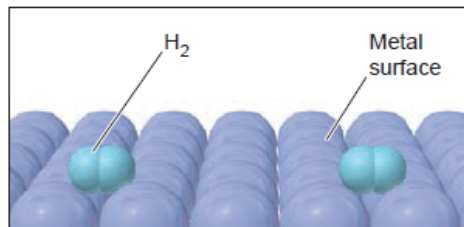
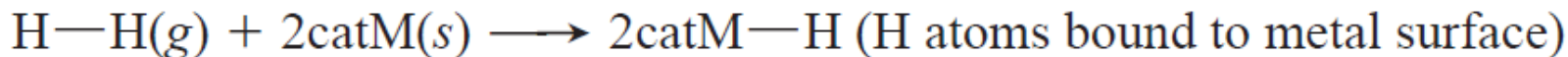
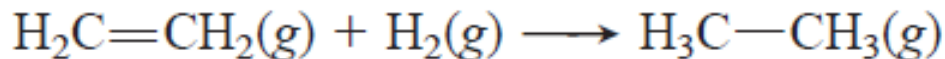


In 1995, Paul J. Crutzen, Mario J. Molina, and F. Sherwood Rowland received the Nobel Prize in chemistry for showing that chlorofluorocarbons (CFCs), used

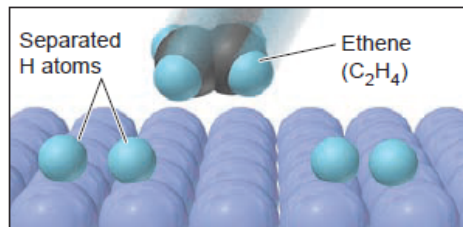


8.4.2 催化剂对化学反应速率的影响

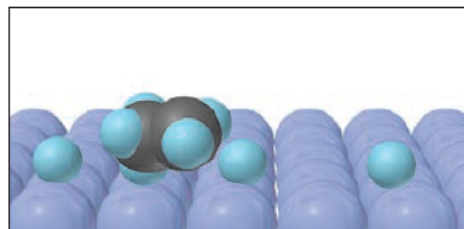
□ 多相催化反应（吸附理论）



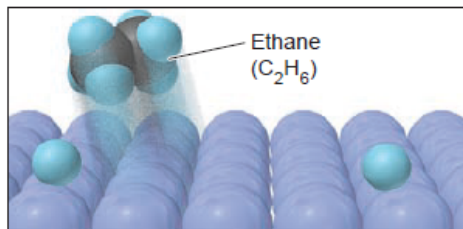
① H_2 adsorbs to metal surface



② Rate-limiting step is H—H bond breakage.



③ After C_2H_4 adsorbs, one C—H forms.



④ Another C—H bond forms; C_2H_6 leaves surface.

FIGURE 16.21 The metal-catalyzed hydrogenation of ethylene (ethene).

Part 8

第八章 化学反应速率

- 8.1 概述
- 8.2 浓度对化学反应速率的影响
- 8.3 温度对化学反应速率的影响
- 8.4 催化剂对化学反应速率的影响
- 8.5 几种特殊的化学反应

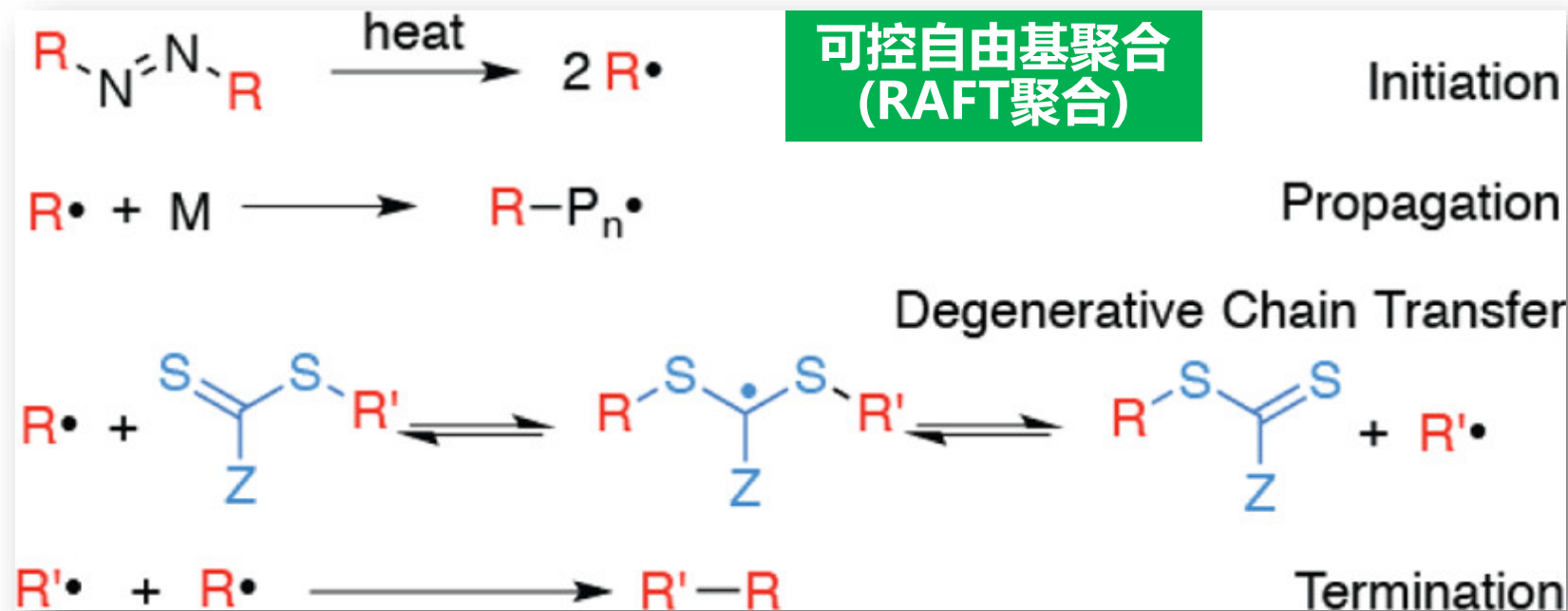


8.5 几种特殊的化学反应

□ 8.5.1 链反应

□ 8.5.2 光化学反应

8.5.1 链反应

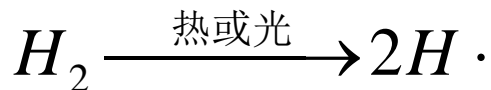


上述的链反应称为**直链反应**，另一类链反应则称为**支链反应**。

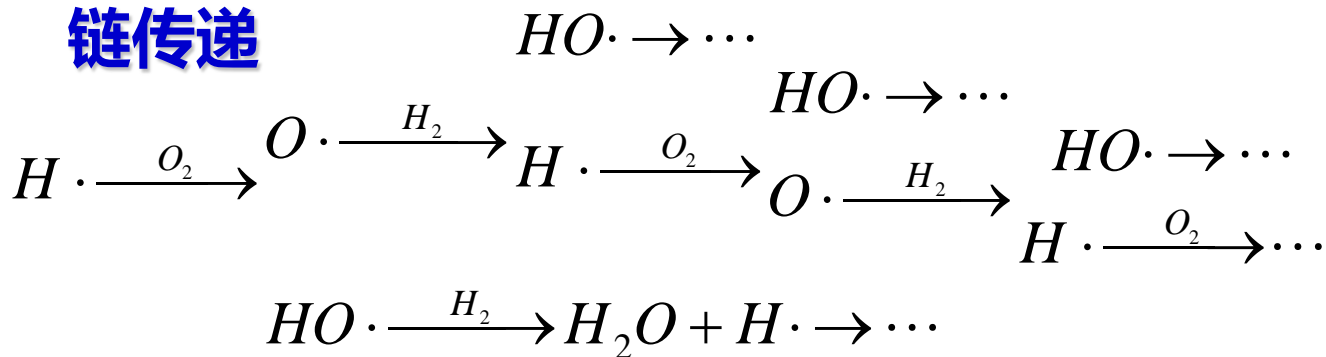
8.5.1 链反应

□ 支链反应

链引发

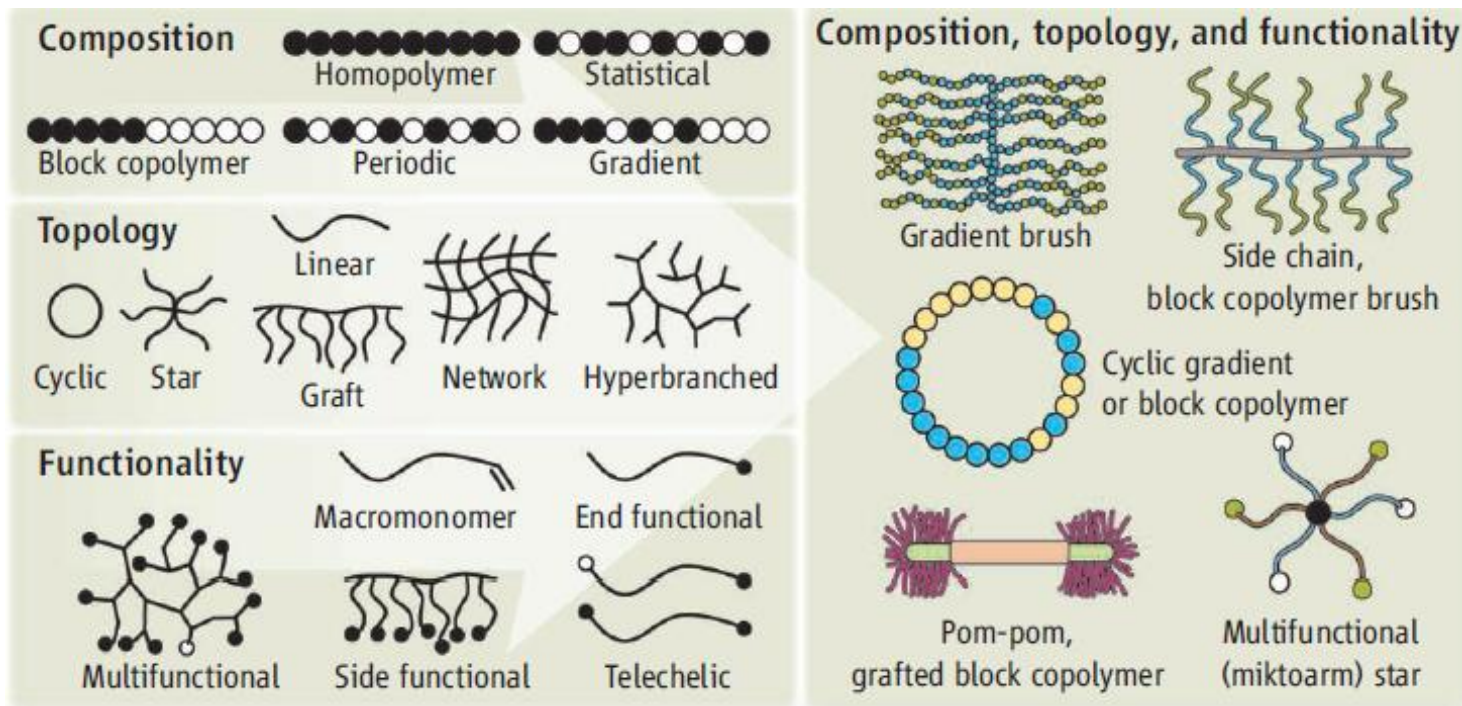


链传递



- 支链反应有较多的自由基同时作用，反应速率比直链反应要快，往往会导致爆炸。

拓展知识：可控/“活性” 自由基聚合

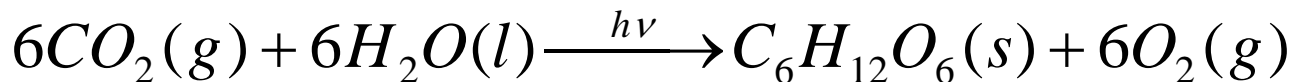


制备具有各种**不同拓扑结构**的聚合物！



8.5.2 光化学反应

- 和热化学反应相比，光化能反应的活化能较小，通常约为 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故反应速率较大；热化学反应总是使系统的Gibbs函数降低，而光化学反应则一般是使系统的Gibbs函数增加。例如，光合作用

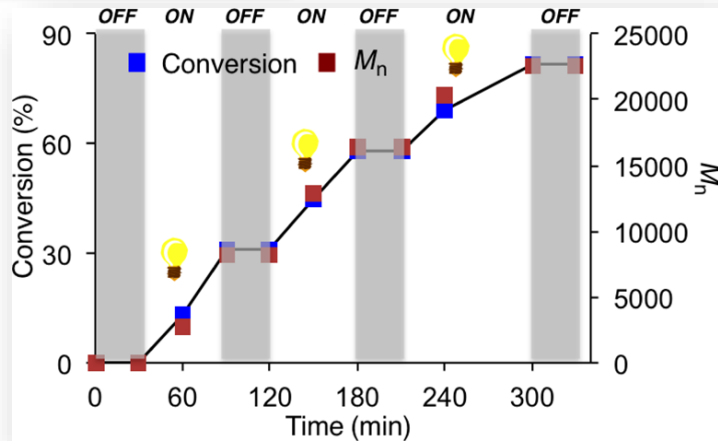
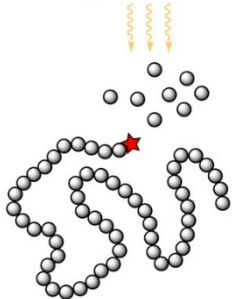




拓展知识：光控的自由基聚合反应



Light Irradiation



- Ease of Control On/Off, Wavelength, Light Intensity, etc.
- Functional Group Tolerance
- Orthogonal to Other Methods



小结 — 不同级数反应特征比较

	零级反应	一级反应	二级反应
反应速率	$r = -\frac{dc(A)}{dt} = k$	$r = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$	$r = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)^2$
速率常数单位	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
直线形式的速率方程	$c(A)_t = c(A)_0 - kt$	$\lg\left(\frac{c(B)_o}{c(B)_t}\right) = \frac{kt}{2.303}$	$\frac{1}{c(A)_t} - \frac{1}{c(A)_0} = k \cdot t$
半衰期	/	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$	/

小结 — Arrhenius公式

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\lg k = \lg A - \left(\frac{E_a}{2.303R} \right) \frac{1}{T}$$

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



☆☆作业☆☆

- 课后习题

1、2、5、8、13