

# 第9章 化学动力学

## 重点掌握

- (1) 反应速率的表示方法、速率常数的意义及影响因素、反应级数、基元反应及质量作用定律；
- (2) 简单级数反应的动力学方程，典型复合反应的特征及其动力学处理的近似方法；
- (3) 阿累尼乌斯方程的应用，明确活化能的物理意义；
- (4) 催化反应的特点。

## 反应特点

简单反应：

由反应物分子或离子、原子、自由基等直接作用而生成新产物的反应——**一步完成的反应——基元反应**。

复合反应（或复杂反应）：

通过两个或多个反应步骤而完成的反应。

大多数化学反应的化学计量式只是一系列基元反应步骤的总结果。

通常，确定反应机理就是确定一个化学反应是由哪些**基元反应**组成。

**反应分子数**：**基元反应**中，直接碰撞而反应的反应物微粒数，数值上等于基元反应方程式中**反应物计量系数绝对值之和**。

**取值**：1、2、3 的正整数，目前发现，最大反应分子数为3。

## 一、反应速率的表示方法 (任一反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ )

$$v_A = - \frac{d[A]}{dt} \quad v_P = \frac{d[P]}{dt}$$

□  $\xi$  或  $v$  均与B的选择无关，但与方程式写法有关。 $v_A$  及  $v_P$  值与用来表示速率的物质B的选择有关。

□ !!!  $v$ 、 $v_A$ 、 $v_P$  的关系:

$$v = \frac{v_E}{-\nu_E} = \frac{v_F}{-\nu_F} = \frac{v_G}{\nu_G} = \frac{v_H}{\nu_H} = \frac{v_B}{|\nu_B|}$$

□  $v$ 、 $v_A$ 、 $v_P$  的单位均为：浓度 时间<sup>-1</sup>。

### 三、反应速率方程

1) **定义**：定温下，实验测量确定的反应速率与反应组分及其他组分浓度间的关系，或表示浓度与时间的关系式。

化学反应： $aA + bB \rightarrow yY + zZ$

$$v_A = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

**反应级数** ✓  $\alpha, \beta$       **反应分级数**

$n = \alpha + \beta$       **总级数**

**一般反应**  $\alpha \neq a, \beta \neq b$

**复合反应由实验测定或由机理导出可以是  
整数、分数**

◆复合反应速率方程中的浓度相不一定都是反应物，还可能包含产物、催化剂或惰性组分；浓度相的幂次不一定等于计量方程中的计量系数。

- 反应级数取值可正、可负、可零、可分数；
- 反应级数实验值 同一反应，条件不同，数值不同

## □ 基元反应：质量作用定律

基元反应的速率与各反应物浓度的幂乘积成正比，各浓度的方次为基元反应方程中相应组分的化学计量系数绝对值。

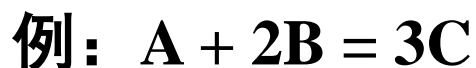
□ 反应分子数：基元反应中反应物的分子数之和。数值上等于基元反应方程式中反应物计量系数绝对值之和。基元反应分为单分子、双分子和三分子反应

三分子反应较少，四分子反应目前尚未发现！

## □ 关于反应分子数与反应级数应清楚：

- 反应级数是宏观量，适用于基元及非基元反应；反应分子数是微观量，只适用于基元反应。
- 反应级数可以是正数、负数、分数、整数、零，反应分子数只能是正整数，且最大为3。
- 基元反应级数与反应分子数相同，非基元反应不同。
- 基元反应的级数可有计量方程确定，非基元反应的级数由实验确定。基元反应的级数等于计量系数绝对值之和，但级数等于计量系数的未必是基元反应。
- ✓常将反应级数是 0 及简单正整数的反应称为简单级数反应，但不一定是基元反应，反之，基元反应一定是简单级数反应；如零级反应一定不是基元反应。

➤ **！！** 对同一反应，消耗速率和生成速率与所选反应组分有关，  
因此 **$k$  值也与反应组分有关。**



$$\nu_A = \frac{-d[A]}{dt} = k_A[A][B]^2 \quad \nu_B = \frac{-d[B]}{dt} = k_B[A][B]^2 \quad \nu_C = \frac{d[C]}{dt} = k_C[A][B]^2$$

$$\nu = \nu_A = \frac{\nu_B}{2} = \frac{\nu_C}{3} \Rightarrow k_A = \frac{k_B}{2} = \frac{k_C}{3}$$



## 四、简单级数反应的动力学方程

### 1) 零级反应

反应速率与物质浓度无关的反应称为零级反应。

速率方程为：  $v_A = k$

$$[A]_0 - [A] = kt \quad [A] = [A]_0 - kt$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0 - [A]/2}{k} = \frac{[A]_0}{2k}$$

零级反应具有以下特征：

- 匀速反应，其反应速率与反应物浓度无关。
- 反应掉的反应物浓度  $[A]_0 - [A]$  与反应时间  $t$  成正比，以  $[A]$  对  $t$  作图得直线，其斜率为  $-k$ ，截距为  $[A]_0$ 。
- 速率常数的单位为 浓度·时间<sup>-1</sup>，如  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- 半衰期：  $t_{1/2} = [A]_0 / 2k$ 。

## 2) 一级反应

反应速率与物质浓度成正比：

$$v_A = k_A [A]$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

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

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

一级反应的动力学方程

定义反应物A的转化率  $x_A$  为：

$$x_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

$$[A] = [A]_0 (1 - x_A)$$

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = kt$$

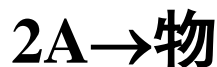
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6932}{k}$$

一级反应具有以下特征：

- 反应速率与物质的浓度成正比；
- 以  $\ln[A]$  对  $t$  作图得一直线，其斜率为 $-k$ ，截距为 $\ln[A]_0$ 。
- 半衰期  $t_{1/2}$  与反应物的初浓度无关，为常数；
- 速率常数的单位为 时间<sup>-1</sup>，如  $s^{-1}$ 。

3) 二级反应

反应速率与反应物浓度的二次方（或两种反应物浓度的乘积）成正比的反应称为二级反应。



$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

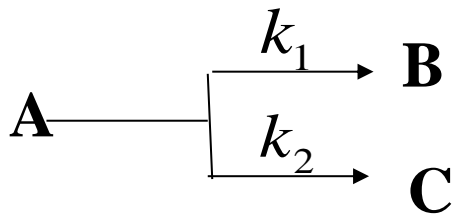
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

二级反应的特征：

- 反应速率与一种物质浓度的平方成正比。
- 以  $\frac{1}{[A]}$  对  $t$  作图得直线。
- 半衰期与反应物的初始浓度成反比。
- 速率常数的单位为 浓度<sup>-1</sup>·时间<sup>-1</sup>。

## 六、典型复合反应的动力学方程

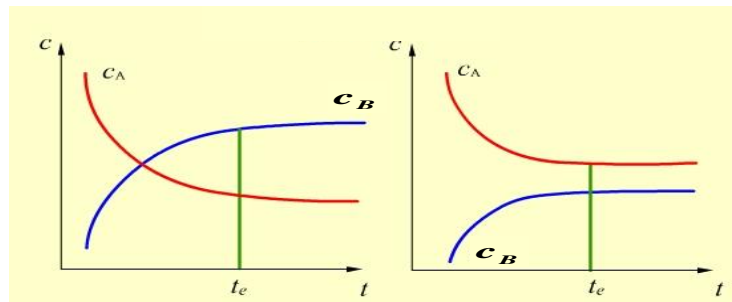
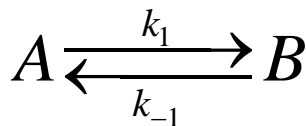
### 1) 平行反应



$$[A] = [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

### 2) 对行反应



对行反应的浓度 ~ 时间关系图

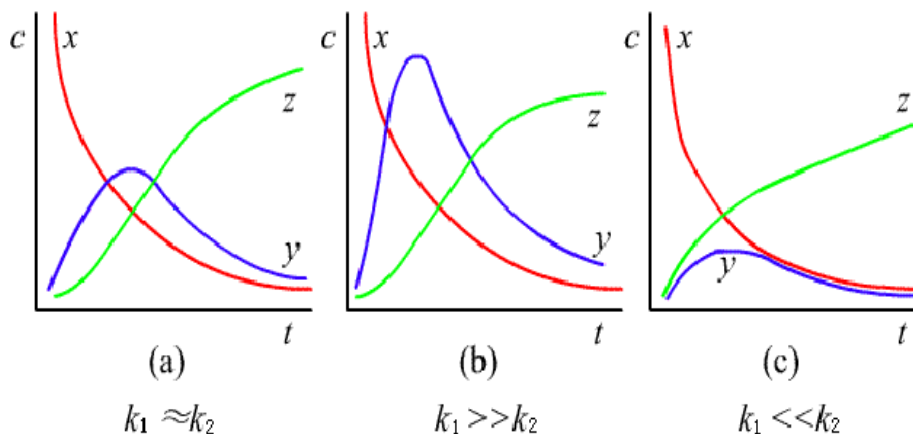
特征： a. 浓度平衡常数  $K_c = k_1/k_{-1} = [B]/[A]$ ;

b. 浓度特点：  $A \rightarrow [A]_e$ ,  $B \rightarrow [B]_e$ ;

### 3) 连串反应



中间物达到的最大浓度时所需的**反应时间**称生成物的**最佳时间**，以  $t_m$  表示



各反应组分的浓度~时间关系图

## 九、温度对反应速率的影响

### 阿累尼乌斯理论

大多数反应，温度升高时，反应加快，速率常数  $k$  增大

I. 指数式  $k = A \exp(-E_a / RT)$

II. 对数式  $\ln \{k\} = \ln \{A\} - E_a / RT$

III. 微分式  $\frac{d \ln \{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

IV. 定积分式

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

利用定积分式可由两种温度下的速率常数  $k_1$  和  $k_2$  计算活化能  $E_a$ 。如已知  $E_a$ ，则可由一种温度  $T_1$  下的  $k_1$ ，求算出另一温度  $T_2$  下的  $k_2$ 。

## 十、催化反应的特点

两种液体A和B混合后，二者浓度相等。1 h后，A反应掉75 %，计算2 h后，A还剩多少：

(1)反应对A为一级，对B为零级。

(2)对A和B各为一级。

(3)对A和B均为零级。



$$\text{解: (1) } k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1} \ln \frac{1}{1-0.75} = 1.39 \text{ h}^{-1}$$

$$x_2 = 1 - \exp(-kt_2) = 1 - \exp(-1.39 \times 2) = 93.75\%$$


---

$$\text{剩余 } 1 - x_2 = 1 - 93.75\% = 6.25\%$$

$$(2) k = \frac{1}{t} \times \frac{x}{[A]_0(1-x)} = \frac{1}{1} \times \frac{0.75}{[A]_0(1-0.75)} = 3[A]_0^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = kt[A]_0 + 1 = \frac{3 \times [A]_0 \times 2}{[A]_0} + 1 = 7$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{7} = 0.1429 = 14.29\%$$

(3)  $t_1=1$ , 反应掉 75%,  $t_2=2$ , 可反应掉 150%, 故 A 已反应完。

Po放射  $\beta$  粒子的蜕变反应为一级反应, 经14天后,  $\text{Po}^{210}$ 的放射性降低6.85%。  
计算:

- (1)  $\text{Po}^{210}$ 的蜕变速率常数;
- (2) 30天后, 放射性降低多少 ?
- (3)  $\text{Po}^{210}$ 蜕变的半衰期为多长 ?
- (4) 分解掉 90 %  $\text{Po}^{210}$ 需多长时间?

解:

$$(1) \quad k = (1/t) \ln([A]_0/[A]) = (1/14) \times \ln[1/(1-0.0685)]$$
$$k = 5.07 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$$

$$(2) \quad \ln[1/(1-\alpha)] = kt = 5.07 \times 10^{-3} \times 30 = 0.152$$

$$1/(1-\alpha) = 1.16$$

$$\alpha = 0.16/1.16 = 0.138 = 13.8 \%$$

$$(3) \quad t_{1/2} = 0.693/k = 0.693/(5.07 \times 10^{-3})$$

$$t_{1/2} = 137 \text{ d}$$

$$(4) \quad t = (1/k) \times \ln[1/(1-x)] = [1/(5.07 \times 10^{-3})] \times \ln[1/(1-0.9)]$$

$$t = 454 \text{ d}$$

敌敌畏在酸性溶液中的水解是一级反应。20 °C时敌敌畏的半衰期为61.5天, 70 °C时敌敌畏的半衰期为 4 h。计算:

- (1) 20 °C时敌敌畏的水解速率常数;
- (2) 20 °C时敌敌畏水解掉 90 %所需的时间;
- (3) 70 °C下敌敌畏水解的速率为 20 °C下水解速率多少倍 ?

解:

$$(1) \quad k = 0.693/t\left(\frac{1}{2}\right) = 0.693/61.5$$

$$k = 0.0113 \text{ d}^{-1} = 4.71 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$$

$$(2) \quad t = (1/k) \times \ln[1/(1-\alpha)] = (1/0.0113) \times \ln[1/(1-0.9)]$$

$$t = 204 \text{ 天}$$

$$(3) \quad k(70^{\circ}\text{C})/k(20^{\circ}\text{C}) = t\left(\frac{1}{2}\right)(20^{\circ}\text{C})/t\left(\frac{1}{2}\right)(70^{\circ}\text{C}) = 61.5 \times 24/4 = 369$$