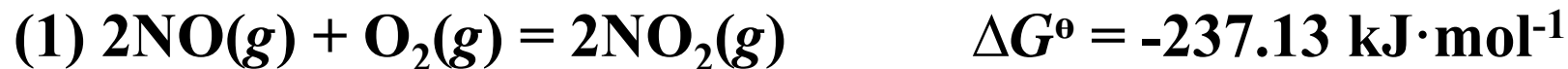


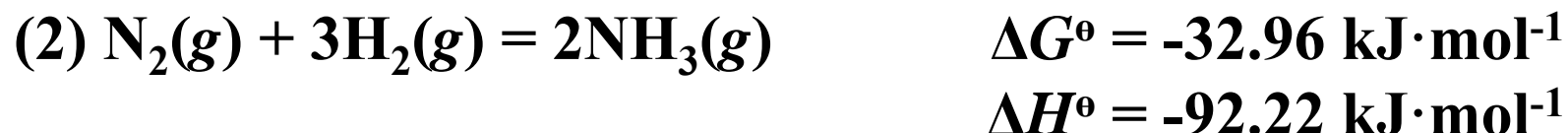
# 第三章

# 化学动力学基础

**Basic of Chemical Kinetics**



常温下无明显反应



常温即可反应,  $\Delta H^\ominus < 0$ , 温度升高, 平衡左移

工业合成条件为: 10~30 MPa, 500K, 加催化剂

## 提高反应速率

**热力学：**解决化学反应的可能性，限度以及能量变化，与过程无关。

动力学：解决化学反应的快慢和历程，与过程密切相关。

## 3.1 化学反应速率(Chemical Reaction Rate)

### 一 反应速率的定义和表示方法

定义：单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加。(某物质的反应速率)

$$r = \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

$\Delta c_B$ :  $-\Delta c_{(\text{反应物})}$  或  $\Delta c_{(\text{产物})}$

单位:  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$

## 二 平均速率和瞬时速率

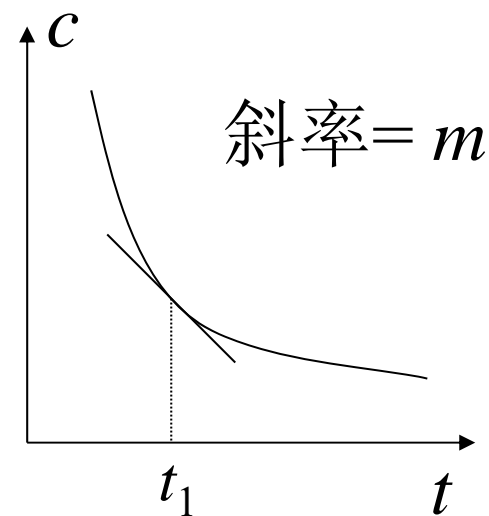
平均速率：某一时间间隔内的速率，  
时间间隔不同，平均速率也不同。

瞬时速率：某一时刻的化学反应速率



$$r_{(\text{N}_2\text{O}_5)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta c_{(\text{N}_2\text{O}_5)}}{\Delta t} = -\frac{dc_{(\text{N}_2\text{O}_5)}}{dt}$$

测定方法： 作  $c$ - $t$  曲线, 计算点  
切线斜率为  $m$ ,  
则:  $r_{(\text{N}_2\text{O}_5)} = -m$



### 三 用反应进度定义的反应速率

$2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  测得浓度随时间的变化如下表:

在 $\text{CCl}_4$ 溶液中 $\text{N}_2\text{O}_5$ 的分解速率(340K)

$t(\text{s})$	$\Delta t(\text{s})$	$[\text{N}_2\text{O}_5] (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$-\Delta[\text{N}_2\text{O}_5] (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$r(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
0	0	2.10	-	-
100	100	1.95	0.15	$1.5\times 10^{-3}$
300	200	1.70	0.25	$1.3\times 10^{-3}$
700	400	1.31	0.39	$0.99\times 10^{-3}$
1000	300	1.08	0.23	$0.77\times 10^{-3}$

在0-100秒内用不同物种表示反应速率:

$$-r_{(\text{N}_2\text{O}_5)} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -\frac{-0.15}{100} = 1.5\times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$-r_{(\text{NO}_2)} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{0.15\times 2}{100} = 3.0\times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$-r_{(\text{O}_2)} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{0.15\times 0.5}{100} = 7.5\times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

三者不同

$$\frac{\bar{r}_{(\text{N}_2\text{O}_5)}}{2} = \frac{\bar{r}_{(\text{NO}_2)}}{4} = \bar{r}_{(\text{O}_2)}$$



化学反应的速率：对于一般化学反应： $\mathbf{aA + bB = gG + hH}$

$$r = \frac{r_{(\text{A})}}{a} = \frac{r_{(\text{B})}}{b} = \frac{r_{(\text{G})}}{g} = \frac{r_{(\text{H})}}{h}$$

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$



$r$  仅指一定条件下正反应或逆反应的微观反应速率，以 $r_{\text{正}}$ 或 $r_{\text{逆}}$ 表示。二者不相互影响。

平衡时  $r_{\text{正}} = r_{\text{逆}}$ ，表观速率  $r_{\text{净}} = r_{\text{正}} - r_{\text{逆}} = 0$

## 四 反应速率理论 (Reaction Rate Theory)

### 1 碰撞理论 (Collision Theory)

1918年, Lewis提出.

化学反应进行的先决条件是反应物分子之间要相互碰撞。

**有效碰撞**: 能发生化学反应的碰撞

**活化分子**: 能发生有效碰撞的分子

**活化能( $E_a$ )**: 活化分子最低能量与反应物分子平均能量之差

碰撞理论对速度的解释:

温度 $T \uparrow$ , 活化分子百分数 $\uparrow$ ,  $r \uparrow$

浓度 $\uparrow$ , 活化分子总数 $\uparrow$ ,  $r \uparrow$

催化剂:  $E_a \downarrow$ , 活化分子百分数 $\uparrow$ ,  $r \uparrow$

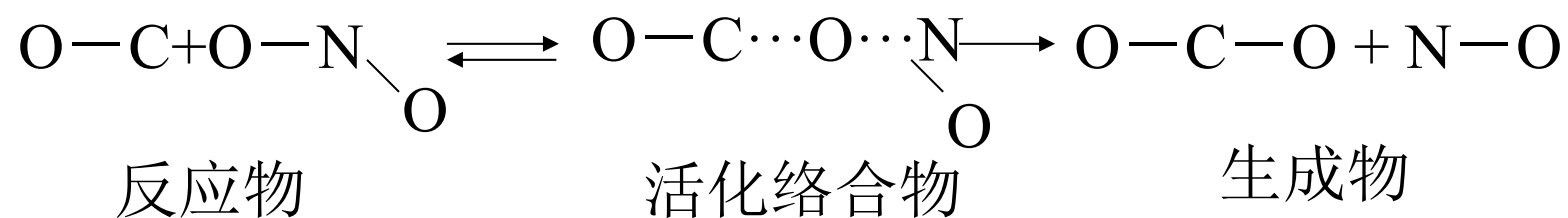
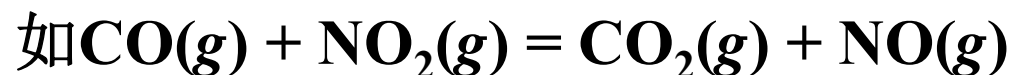
- 合适的碰撞取向
- 足够的能量

- 比较直观, 在简单反应中较为成功
- 把分子看成刚性球, 未考虑其内部结构

## 2 过渡态理论 (Transition State Theory)

20世纪30年代由Eyring提出

化学反应时，先形成一个高能量的中间过渡态的“活化络合物”，再较快分解为生成物或反应物。







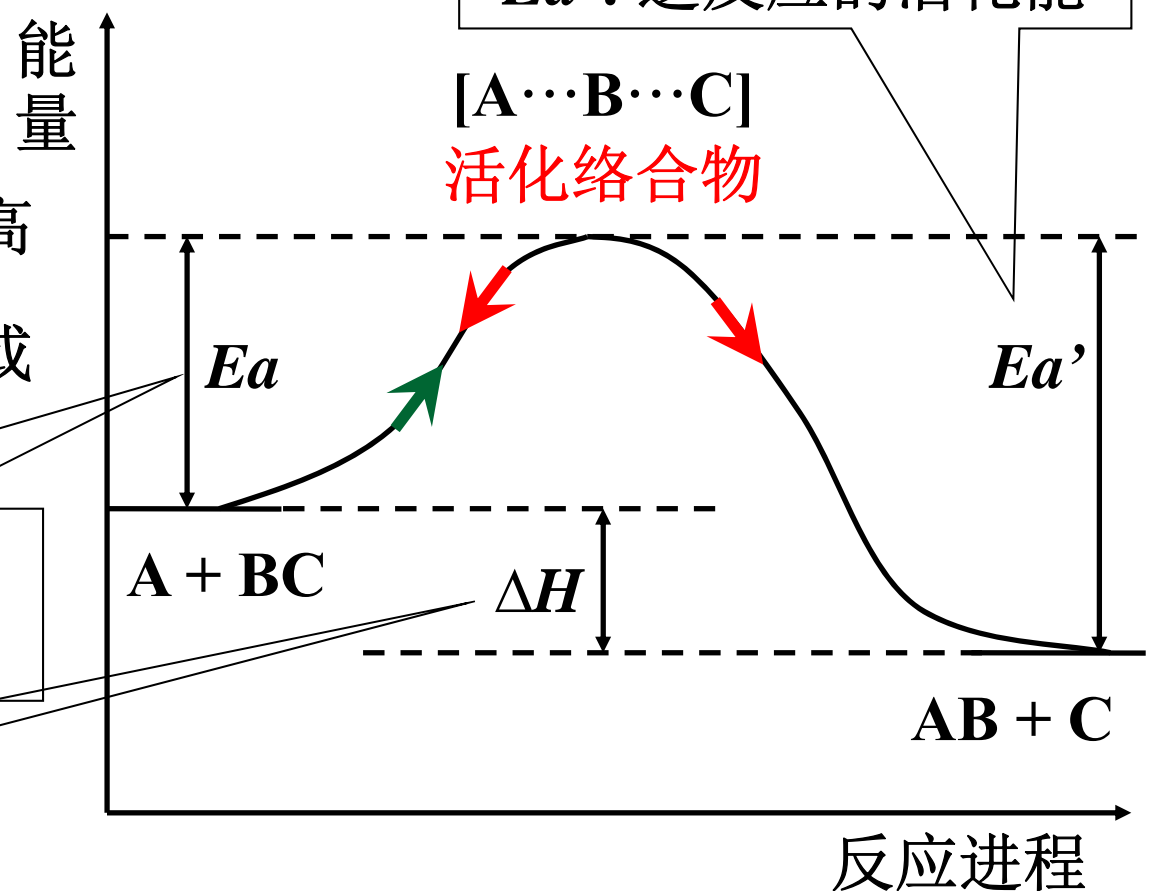
开始时，能量较低

形成活化络合物，能量升高

活化络合物分解成反应物或产物，能量降低

活化能  $E_a$ ：活化络合物与  
反应物分子平均能量之差

反应热  $\Delta H = E_a - E_a'$



$E_a \uparrow$ ，难以形成活化络合物      反应速率  $\downarrow$

一般化学反应  $E_a = 60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E_a < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应速率很快，无法测定

$E_a > 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应速率很慢，难以觉察

### 3 热力学稳定性与动力学稳定性

热力学稳定:  $\Delta G = 0$ , 平衡状态      必然动力学稳定

动力学稳定:  $r \rightarrow 0$       不一定热力学稳定



热力学稳定

动力学稳定