

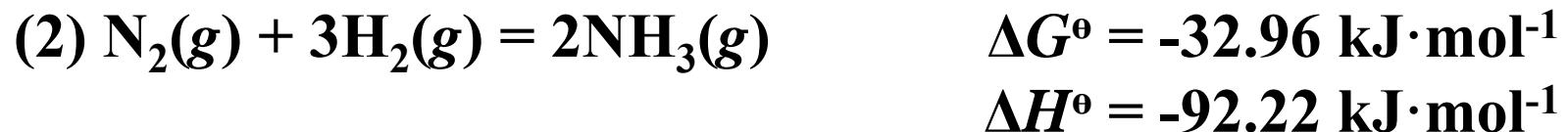
第三章

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)

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

Δc_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

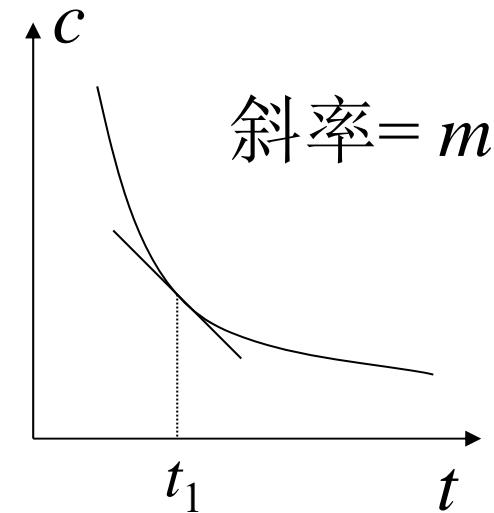
平均速率：某一时间间隔内的速率，
时间间隔不同，平均速率也不同。

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



在 CCl_4 溶液中 N_2O_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	1.5×10^{-3}
300	200	1.70	0.25	1.3×10^{-3}
700	400	1.31	0.39	0.99×10^{-3}
1000	300	1.08	0.23	0.77×10^{-3}

在0-100秒内用不同物种表示反应速率:

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

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

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

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： $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + h\text{H}$

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

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

注意

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(Ea):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↑, 活化分子百分数↑, r ↑

浓度↑, 活化分子总数↑, r ↑

催化剂: Ea ↓, 活化分子百分数↑, r ↑

- 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。

如 $\text{CO}(g) + \text{NO}_2(g) = \text{CO}_2(g) + \text{NO}(g)$





开始时，能量较低

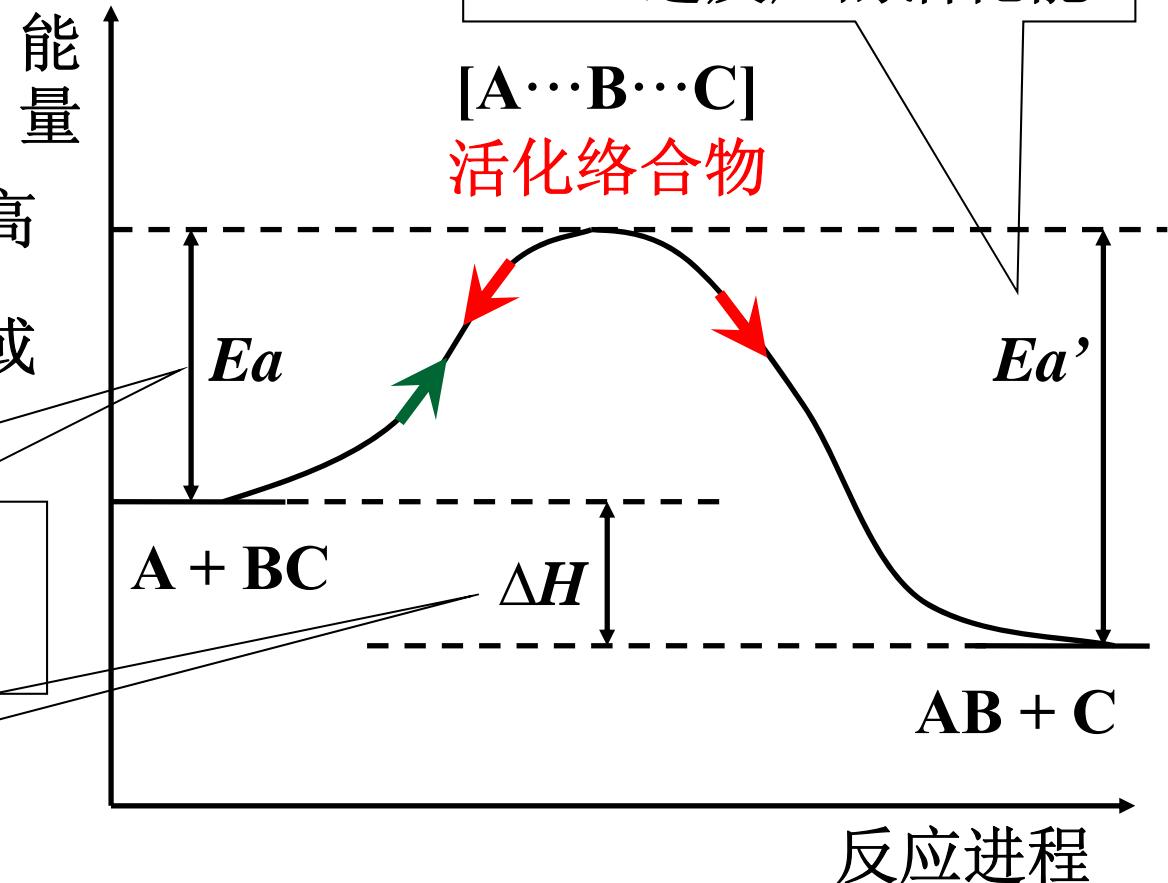
形成活化络合物，能量升高

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' ：逆反应的活化能



$E_a \uparrow$, 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