

实际上几乎不反应，寻找合适的**催化剂**是关键

#### 四 改变反应速率的方法

- 增大浓度或压力 (分子总数↑,活化分子数↑, 有效碰撞↑)
  - 升高温度 (活化分子数↑)
  - 使用催化剂 (降低活化能, 改变反应历程)
-

## 3.2 浓度对反应速率的影响

(Effects of Concentration on Rates of reaction )

### 一 基元反应(Elementary Reaction)

基元反应(简单反应): 反应物经一步反应直接变为生成物。

非基元反应(复杂反应): 由几个基元反应构成的反应

(1)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$       (一步完成)      反应分子数:1

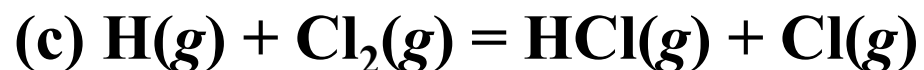
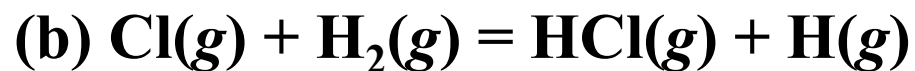
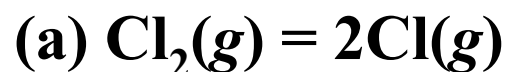
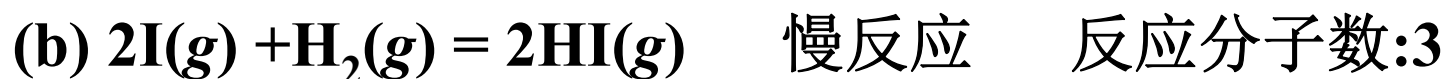
(2)  $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$       (一步完成)      反应分子数:2

(3)  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$       (一步完成)      反应分子数:3

反应分子数: 基元反应中发生反应所需的微粒(分子、原子、离子等)的数目。反应分子数一般为1,2,3; 反应分子数4以上罕见。



为复杂反应，由如下两个基元反应组成：



链引发

链增长

链终止

多数反应为非基元反应

---

## 二 速率方程(Rate Law Equations)

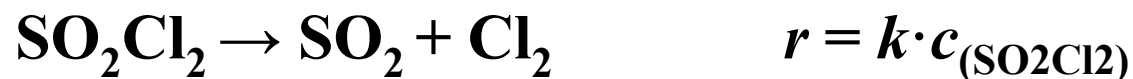
1. **基元反应**的速率方程----**质量作用定律**：基元反应速率与反应物浓度系数次方的乘积成正比

对于基元反应： $aA + bB \rightarrow gG + hH$

$$\text{正反应的速率: } r = k \cdot c_{(A)}^a \cdot c_{(B)}^b$$



- 必须是基元反应
- **$k$ : 速率常数**，单位可变，与压力，浓度无关，而与温度和催化剂有关。
- 仅指正反应速率，可以使用单向箭头  $\rightarrow$



## 2. 复杂反应的速率方程

对于反应： $aA + bB \rightarrow gG + hH$

正反应的速率： $r = k \cdot c^x_{(A)} \cdot c^y_{(B)}$

- 复杂反应的速率方程不能由反应方程式直接写出
- $x, y$ 与 $a, b$ 不一定相等(即使 $x=a, y=b$ , 也不能说明该反应是基元反应)

### 3. 反应级数 $n$ : 反应速率方程式中浓度的次方的代数和

基元反应:  $n = a + b$  对A:  $a$ 级, 对B:  $b$ 级

复杂反应:  $n = x + y$  对A:  $x$ 级, 对B:  $y$ 级

常见反应级数: 0, 1, 2, 3, 0.5, 1.5等

反应级数 $n$ 越大, 浓度对反应速率的影响就越大

**$k$ 的单位与 $n$ 的关系:** 可由 $k$ 的单位推测反应级数 $n$

$n$ :	0	1	2	3
$k$ 的单位:	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$

# 如何得到复杂反应的速度方程?

- 由反应机理推导
- 实验测定

## A. 由反应机理推导

反应机理：化学反应经历的途径叫做反应机理（反应历程）

反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$  的反应机理：

(1)  $\text{I}_2(\text{g}) = 2\text{I}(\text{g})$       快反应

(2)  $2\text{I} + \text{H}_2 = 2\text{HI}$       慢反应

决速步骤

反应速度由决速步骤（b）确定： $r = k_2 \cdot c_{(\text{I})}^2 \cdot c_{(\text{H}_2)}$

而反应(1)快,很快达到平衡状态：

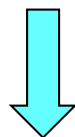
$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot c_{(\text{I}_2)}, \quad r_{-1} = k_{-1} \cdot c_{(\text{I})}^2 \xrightarrow{\text{平衡时 } r_1 = r_{-1}} c_{(\text{I})}^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} c_{(\text{I}_2)} \\ &\xrightarrow{\text{令 } k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}} r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c_{(\text{H}_2)} c_{(\text{I}_2)} \longrightarrow r = k \cdot c_{(\text{H}_2)} \cdot c_{(\text{I}_2)} \end{aligned}$$

## B. 实验测定

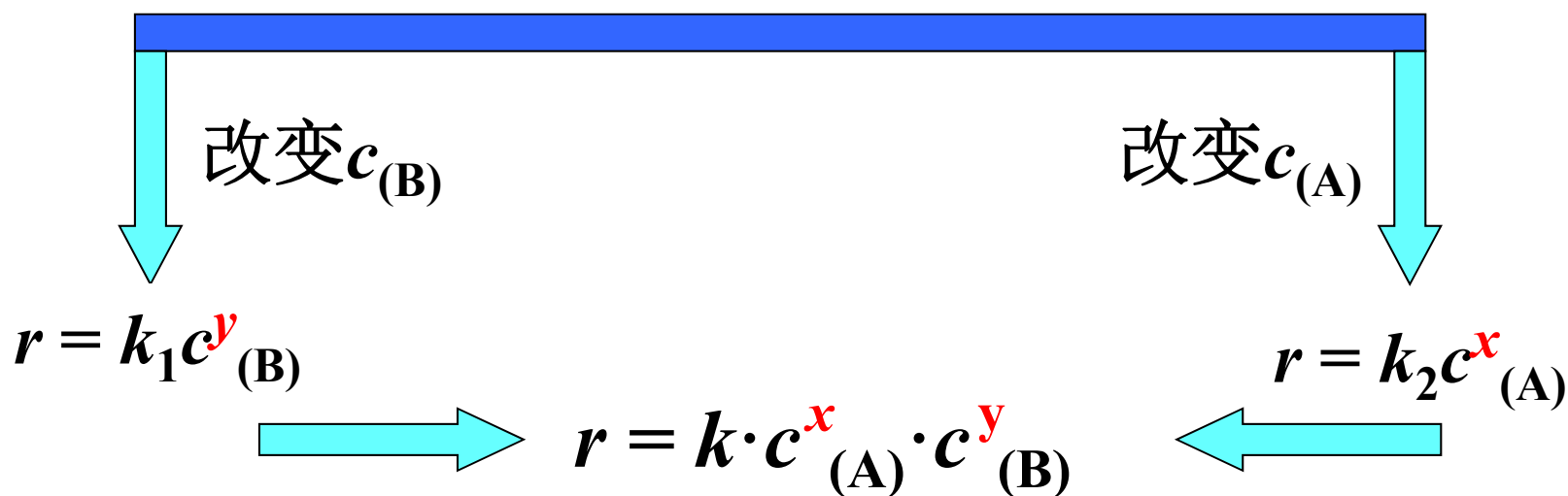
对于复杂反应  $aA + bB \rightarrow \text{产物}$ :

假设速率方程为:  $r = k \cdot c_{(A)}^x \cdot c_{(B)}^y$

保持  $c_{(A)}$  不变



保持  $c_{(B)}$  不变



反应级数  $n = x + y$ , 对A为 $x$ 级, 对B为 $y$ 级



例3.1 250K时，气态反应  $\text{F}_2 + 2\text{ClO}_2 = 2\text{FClO}_2$ ，  
反应浓度和速度有关数据如下。

$[\text{F}_2]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{ClO}_2]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$r_{(\text{F}_2)}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
0.10	0.010	$1.2 \times 10^{-3}$
0.10	0.040	$4.8 \times 10^{-3}$
0.20	0.010	$2.4 \times 10^{-3}$

1.写出反应的速度方程;2.求反应的速度常数

解： 1.对 $\text{ClO}_2$ 为一级;对 $\text{F}_2$ 也为一级,反应的速度方程为:

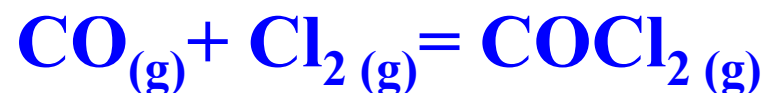
$$r_{(\text{F}_2)} = k \cdot c_{(\text{F}_2)} \cdot c_{(\text{ClO}_2)}$$

$$2. 1.2 \times 10^{-3} = k \times 0.10 \times 0.010$$

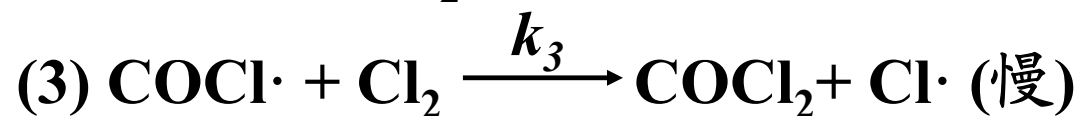
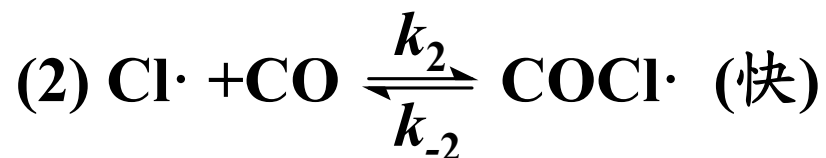
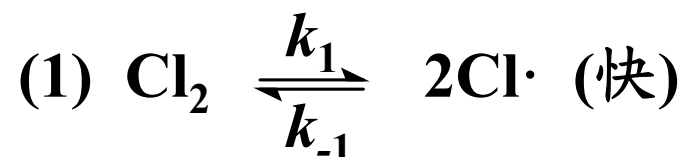
说明为非  
基元反应

$$k = 1.2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

例3.2：CO与Cl<sub>2</sub>在高温下作用得到光气：



实验测得反应的速率方程为： $r = k \cdot c_{(\text{CO})} \cdot c_{(\text{Cl}_2)}^{3/2}$ ，  
有人提出其反应机理为：



- 问：(1) 试说明这一机理与速率方程相符合；  
(2) 指出反应速率方程式中的  $k$  与反应机理中的速率常数 ( $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}$ ) 间的关系。

解：(3)为慢反应，因此整个反应的速率取决于反应(3)

$$r = k_3 \cdot c(\text{COCl}\cdot) \cdot c(\text{Cl}_2)$$

反应(1)、(2)速度很快，几乎一直处于平衡态，

由(1)得：  $k_1 c(\text{Cl}_2) = k_{-1} \cdot c(\text{Cl}\cdot)^2$        $c(\text{Cl}\cdot) = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} c(\text{Cl}_2)\right)^{\frac{1}{2}}$

由(2)得：  $k_2 c(\text{CO}) \cdot c(\text{Cl}\cdot) = k_{-2} \cdot c(\text{COCl}\cdot)$

$$c(\text{COCl}\cdot) = \frac{k_2}{k_{-2}} c(\text{CO}) \cdot c(\text{Cl}\cdot)$$

$$r = k_3 \cdot c(\text{COCl}\cdot) \cdot c(\text{Cl}_2) = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} c(\text{CO}) \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}} c(\text{Cl}_2)\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c(\text{Cl}_2)$$

$$= k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{Cl}_2)^{\frac{3}{2}}$$

令：  $k = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$       则：  $r = k \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{Cl}_2)^{\frac{3}{2}}$

与速率方程相符合

### 三 一级反应(First Order Reaction) : $n = 1$

设反应  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{P}$  为一级反应

$$r = -\frac{dc_{(A)}}{dt} = kc_{(A)}$$

以  $c$  表示  $c_{(A)}$

也可用  $\mathbf{A}$  表示

$$\frac{dc}{c} = -kdt$$

积分：时间由  $0 \rightarrow t$ ,  
浓度由  $c_0 \rightarrow c$

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -\int_0^t k dt$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

$$\text{或 } \ln c = \ln c_0 - kt$$

半衰期：反应物消耗一半所需时间

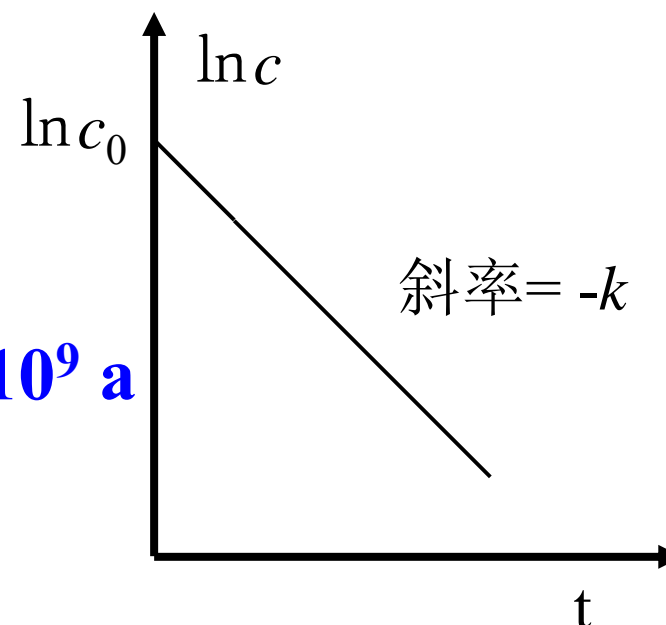
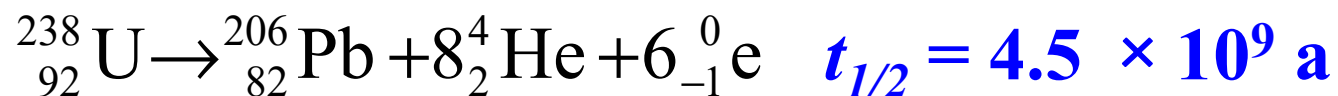
$$c = 1/2 c_0$$

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k = 0.693/k$$

## 一级反应的特征:

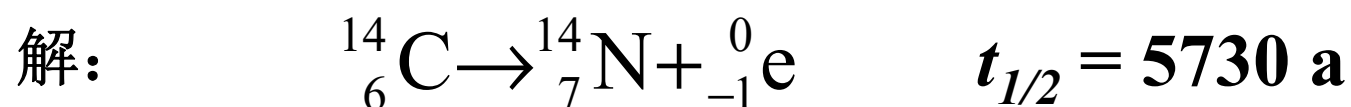
- $t_{1/2}$  与起始浓度  $c_0$  无关, 仅与  $k$  有关
- 以  $\ln c$  对时间  $t$  作图, 可得一条斜率为  $-k$  的直线

核裂变是典型的一级反应, 利用此原理可以测定地质年龄或化石寿命。



由于宇宙射线恒定产生  ${}^{14}\text{C}$ , 植物不断将其吸收至组织中, 使  ${}^{14}\text{C}$  在总碳中的含量维持在恒定比例  $1.10 \times 10^{-13}\%$ , 一旦植物死亡, 由于吸收过程停止,  ${}^{14}\text{C}$  的含量便下降。

**例3.3** 考古发现的某古书卷中的小纸片，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，试估算该古书的年代。



此反应为一级反应，可求得其速率常数

$$k = 0.693/(t_{1/2}) = 0.693/(5730\text{a}) = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

$$c = \mathbf{0.795} \ c_0, \text{ 可得: } \ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{1}{0.795} = kt = 1.21 \times 10^{-4} \cdot t$$

$$t = \mathbf{1900\ a}$$

例3.4 氯乙烷在300 K下的分解反应是一级反应, 速率常数为 $2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , 实验开始时氯乙烷的浓度为 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试问:

- (1) 反应进行8.0 h, 氯乙烷的浓度多大?
- (2) 氯乙烷的浓度降至 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 需要多少时间?
- (3) 氯乙烷分解一半需要多长时间?

解: (1)  $\ln c = \ln c_0 - kt = \ln 0.40 - 2.50 \times 10^{-3} \times 8 \times 60$

$$c = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(2) \ln 0.010 = \ln 0.40 - 2.50 \times 10^{-3} t \quad t = 25 \text{ (h)}$$

$$(3) t_{1/2} = 0.693/k = 0.693 / 2.50 \times 10^{-3} = 277 \text{ (min)} = 4.6 \text{ h}$$

---

## 四 零级反应与二级反应

零级反应：反应速率与浓度无关的反应。

如： $\mathbf{D \rightarrow P}$        $r = -\frac{d_c}{d_t} = kc^0 = k$

$$\int_{c_0}^c d_c = -\int_0^t k d_t$$

$$c = c_0 - kt$$

- 以 $c$ 对 $t$ 做一直线，斜率 $= -k$ ；截距  $c_0$
- $t_{1/2} = c_0/2k$
- 多相反应一般为零级反应。



---

二级反应：反应速率和反应物浓度二次方成正比的反应

□ 如：  $\text{B} \rightarrow \text{P}$     $r \propto c^2_{(\text{B})}$     $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$

□ 以  $1/c$  对  $t$  做一直线，斜率 =  $k$ ；截距  $1/c_0$

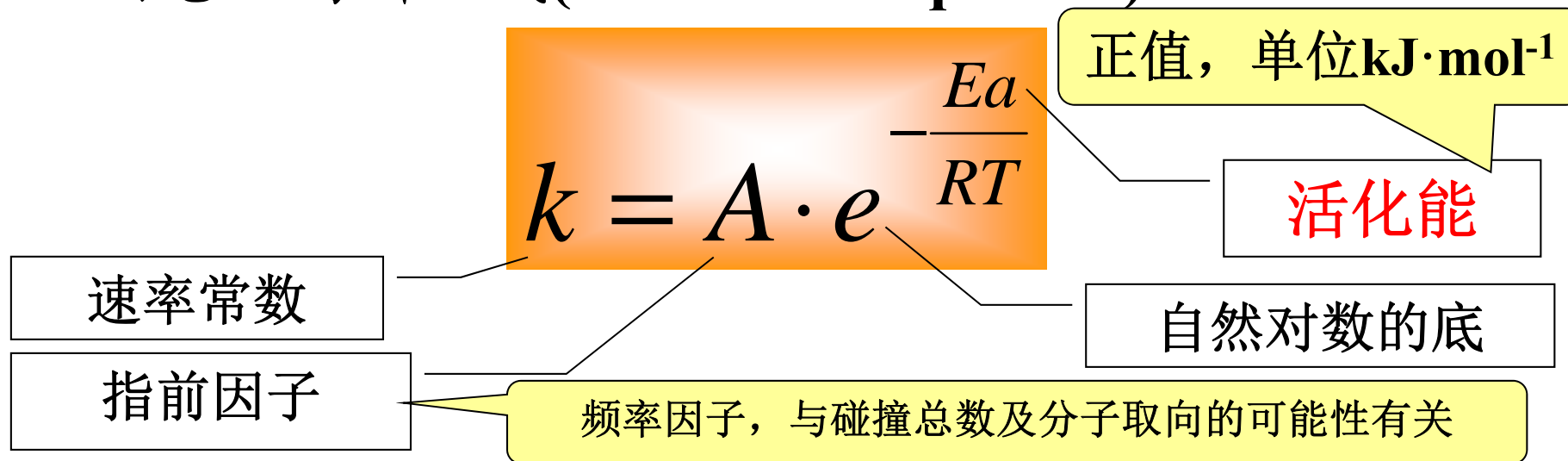
---

### 3.3 温度对反应速率的影响

(Effects of Temperature on Rates of reaction )

范特霍夫规则(Van't Hoff Rule):在一定温度范围内, 温度每升高10°C, 反应速率增大2~4倍.

#### 一 阿仑尼乌斯公式(Arrhenius Equation)



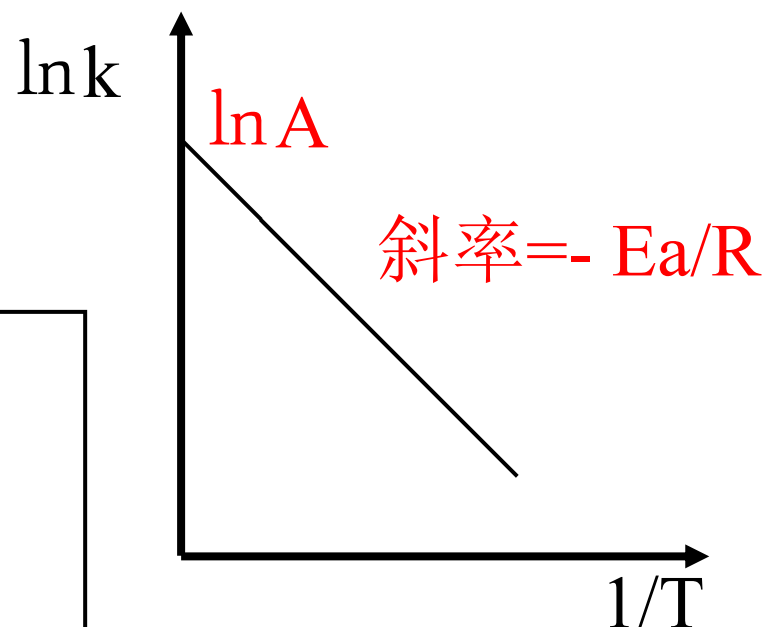
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

升高温度, 反应速率为什么加快?

## 二 阿仑尼乌斯公式的应用

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

- 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 可得一直线:  
斜率为  $-E_a/R$
- $E_a$ 不变时,  $T \uparrow, k \uparrow, r \uparrow$
- $T$ 一定时,  $E_a \uparrow, k \downarrow, r \downarrow$



$T$ 与 $k$ 的变化关系

$$\left. \begin{array}{l} T_1: \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \\ T_2: \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \end{array} \right\} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

速率方程:  $r = k \cdot c_{(A)}^x \cdot c_{(B)}^y$

## 活化能的影响

假设,现有I、 II两个反应:

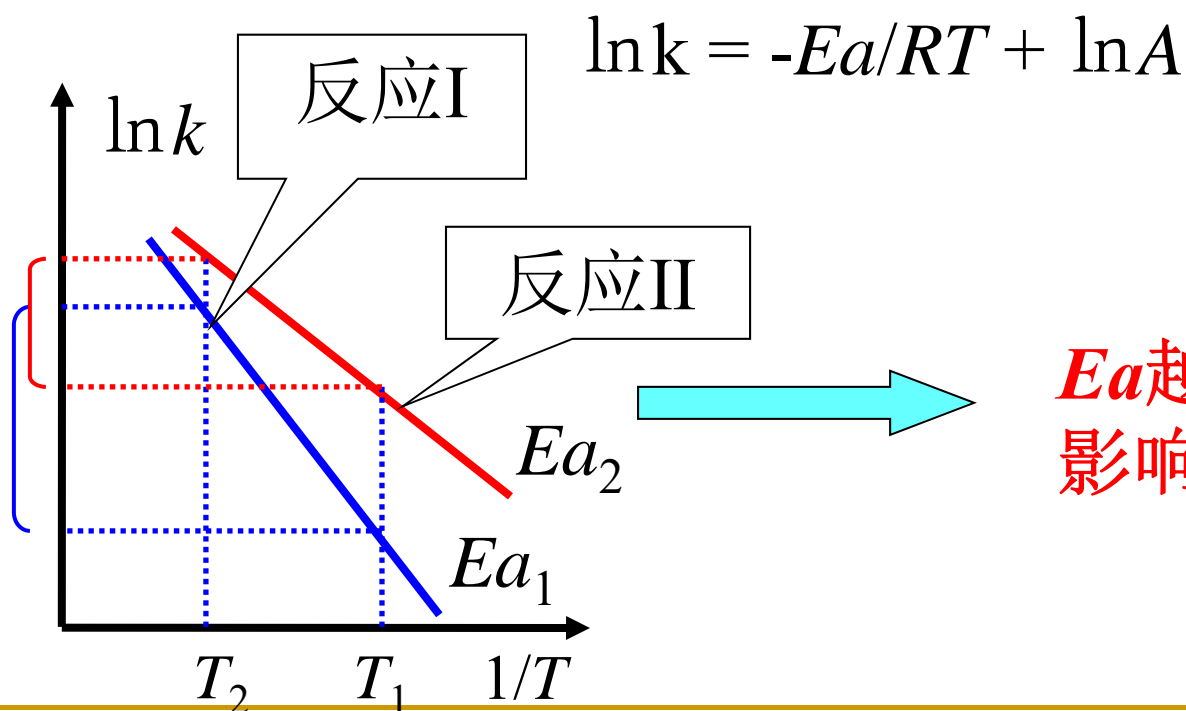
反应I活化能为 $Ea_1$

反应II活化能为 $Ea_2$

$$Ea_1 > Ea_2$$



温度对二者的影响是否相同?



$Ea$ 越大, $T$ 对反应的影响越大

## 温度的影响

例3.5 某反应活化能为 $80.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (1)反应温度由 $20^\circ\text{C}$ 升高 $30^\circ\text{C}$ ; (2)反应温度由 $100^\circ\text{C}$ 升高 $110^\circ\text{C}$ , 求速度常数增加的倍数

解:(1)反应温度由 $20^\circ\text{C}$ 升高 $30^\circ\text{C}$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = [(303-293) \times 80.0 \times 10^3] \div (8.314 \times 293 \times 303) \\ = 1.084$$

$$k_2/k_1 = 2.95$$

(2)反应温度由 $100^\circ\text{C}$ 升高 $110^\circ\text{C}$ :

$$\ln k'_2/k'_1 = [(383-373) \times 80.0 \times 10^3] \div (8.314 \times 373 \times 383) \\ = 0.6736$$

$$k'_2/k'_1 = 1.96$$

**结论:** 反应在低温区受温度的影响比在高温区的大