

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。

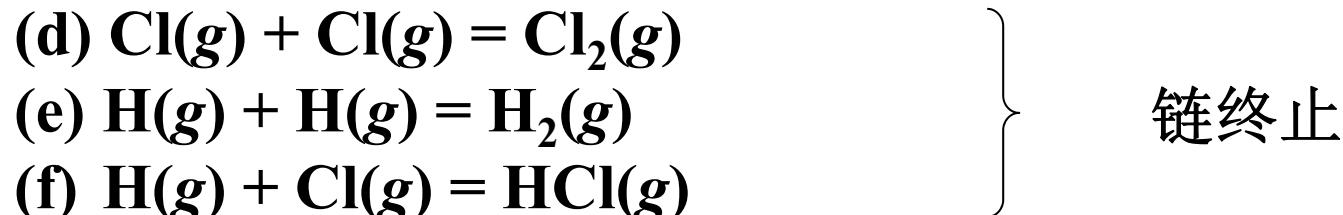
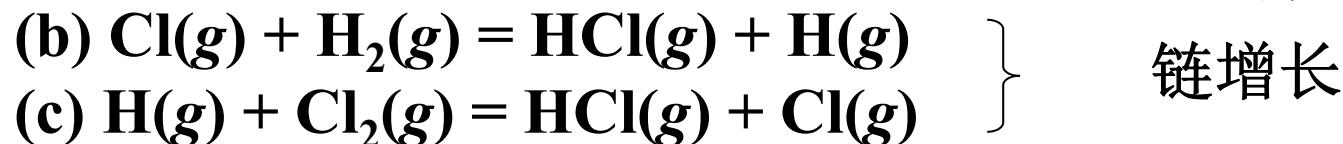
非基元反应(复杂反应): 由几个基元反应构成的反应



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：



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： $aA + bB \rightarrow gG + hH$

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 →



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:	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	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 $H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$ 的反应机理：



决速步骤

反应速度由决速步骤 (b) 确定： $r = k_2 \cdot c_{(I)}^2 \cdot c_{(H_2)}$

而反应(1)快,很快达到平衡状态:

$$r_1 = k_1 \cdot c_{(I_2)}, \quad r_{-1} = k_{-1} \cdot c_{(I)}^2 \xrightarrow{\text{平衡时 } r_1 = r_{-1}} c_{(I)}^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} c_{(I_2)}$$

$$\xrightarrow{\text{令 } k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}} r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c_{(H_2)} c_{(I_2)} \xrightarrow{} \mathbf{r = k \cdot c_{(H_2)} \cdot c_{(I_2)}}$$

B. 实验测定

对于复杂反应 $aA + bB \rightarrow$ 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

$$r = k_1 c_{(B)}^y$$

$$\text{改变 } c_{(A)}$$

$$r = k_2 c_{(A)}^x$$



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



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。

$$[\text{F}_2]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{ClO}_2]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad r_{(\text{F}_2)}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

0.10	0.010	1.2×10^{-3}
0.10	0.040	4.8×10^{-3}
0.20	0.010	2.4×10^{-3}

1.写出反应的速度方程; 2.求反应的速度常数

解： 1.对 ClO_2 为一级; 对 F_2 也为一级, 反应的速度方程为:

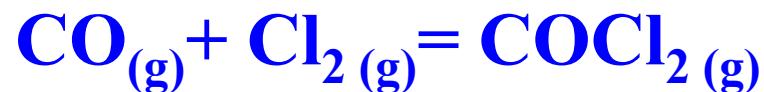
$$r_{(\text{F}_2)} = k \cdot c_{(\text{F}_2)} \cdot c_{(\text{ClO}_2)}$$

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

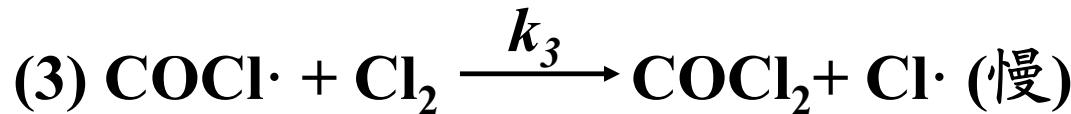
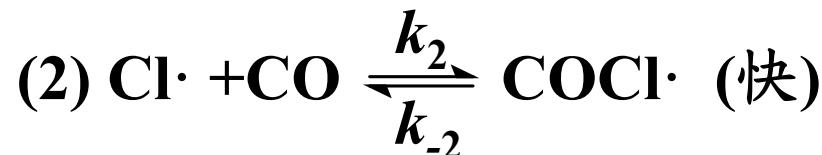
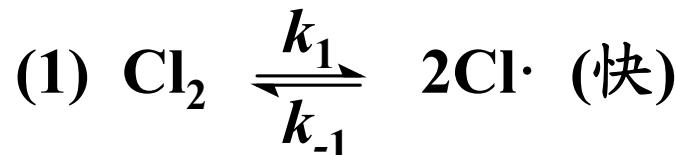
说明为非
基元反应

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

例3.2：CO与Cl₂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)

$$r = k_3 \cdot c_{(COCl\cdot)} \cdot c_{(Cl_2)}$$

反应(1)、(2)速度很快，几乎一直处于平衡态，

由(1)得： $k_1 c_{(Cl_2)} = k_{-1} \cdot c_{(Cl\cdot)}^2$ $c_{(Cl\cdot)} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} c_{(Cl_2)}\right)^{\frac{1}{2}}$

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

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

$$r = k_3 \cdot c_{(COCl\cdot)} \cdot c_{(Cl_2)} = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} c_{(CO)} \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}} c_{(Cl_2)}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c_{(Cl_2)}$$

$$= k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c_{(CO)} \cdot c_{(Cl_2)}^{\frac{3}{2}}$$

令： $k = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$ 则： $r = k \cdot c_{(CO)} \cdot c_{(Cl_2)}^{\frac{3}{2}}$

与速率方程相符合

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

设反应 $A \rightarrow P$ 为一级反应

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

以 c 表示 $c_{(A)}$

也可用 A 表示

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

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

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

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

或 $\ln c = \ln c_0 - kt$

半衰期: 反应物消耗一半所需时间

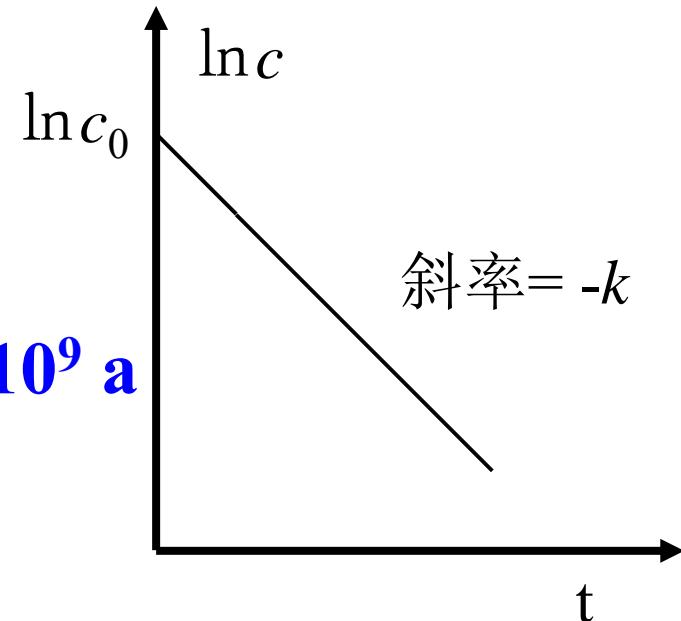
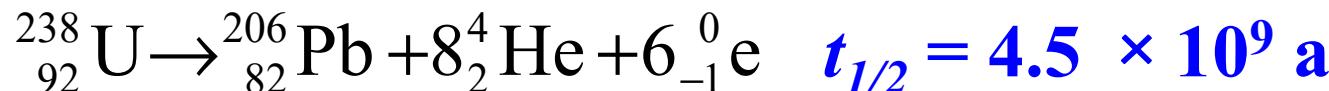
$$c = 1/2 c_0$$

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

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}C ，植物不断将其吸收至组织中，使 ^{14}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}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

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

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

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

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

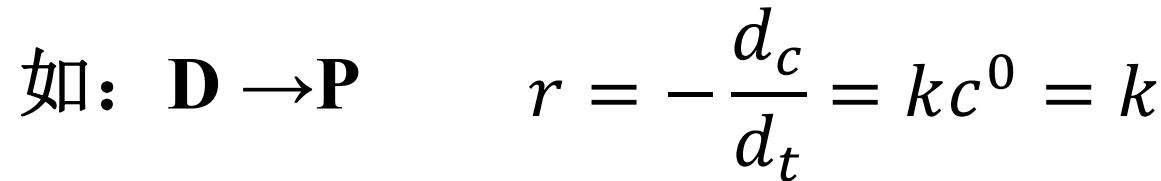
$$c = 0.12 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

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

(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。

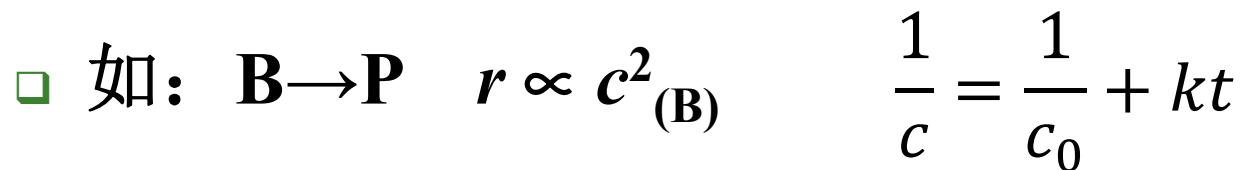


$$\int_{c_0}^c dc = - \int_0^t kd_t$$

$$c = c_0 - kt$$

- 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



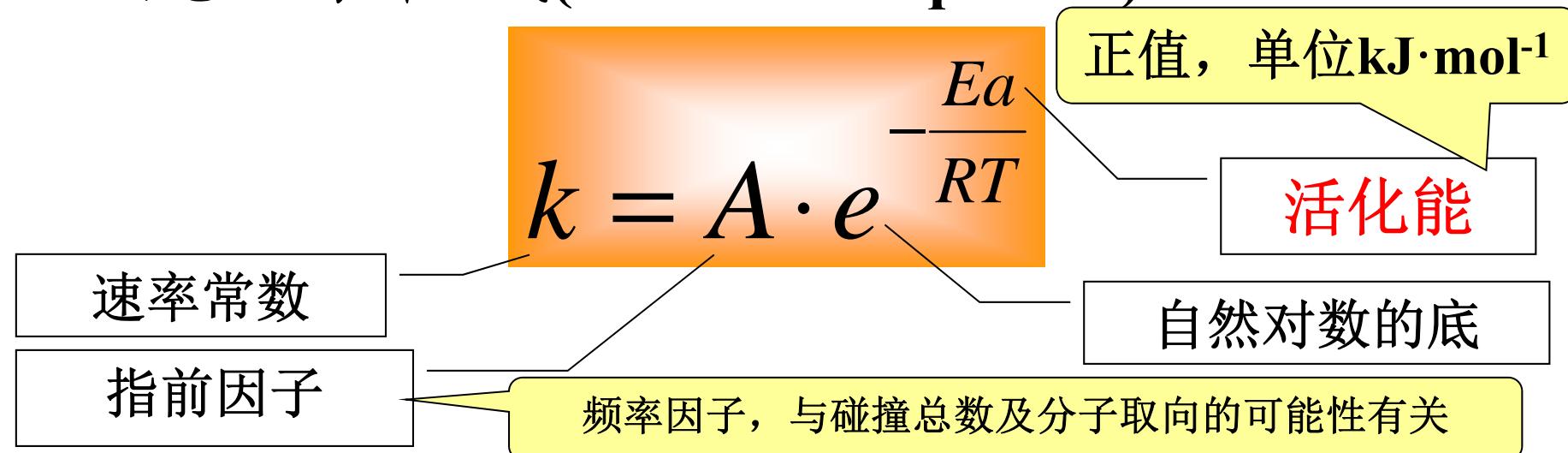
□ 以 $1/c$ 对 t 做一直线，斜率= k ；截距 $1/c_0$

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 阿伦尼乌斯公式(Arrhenius Equation)



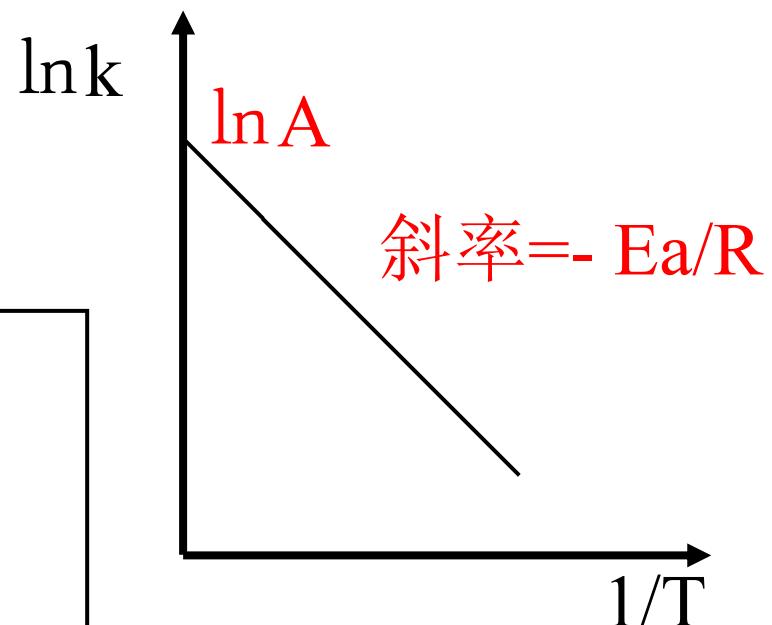
$$\ln k = -\frac{Ea}{RT} + \ln A$$

升高温度,反应速率为什么加快?

二 阿伦尼乌斯公式的应用

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

- 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

$$\left. \begin{array}{l} T_1: \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \\ T_2: \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \end{array} \right\} \ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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

活化能的影响

假设,现有I、II两个反应:

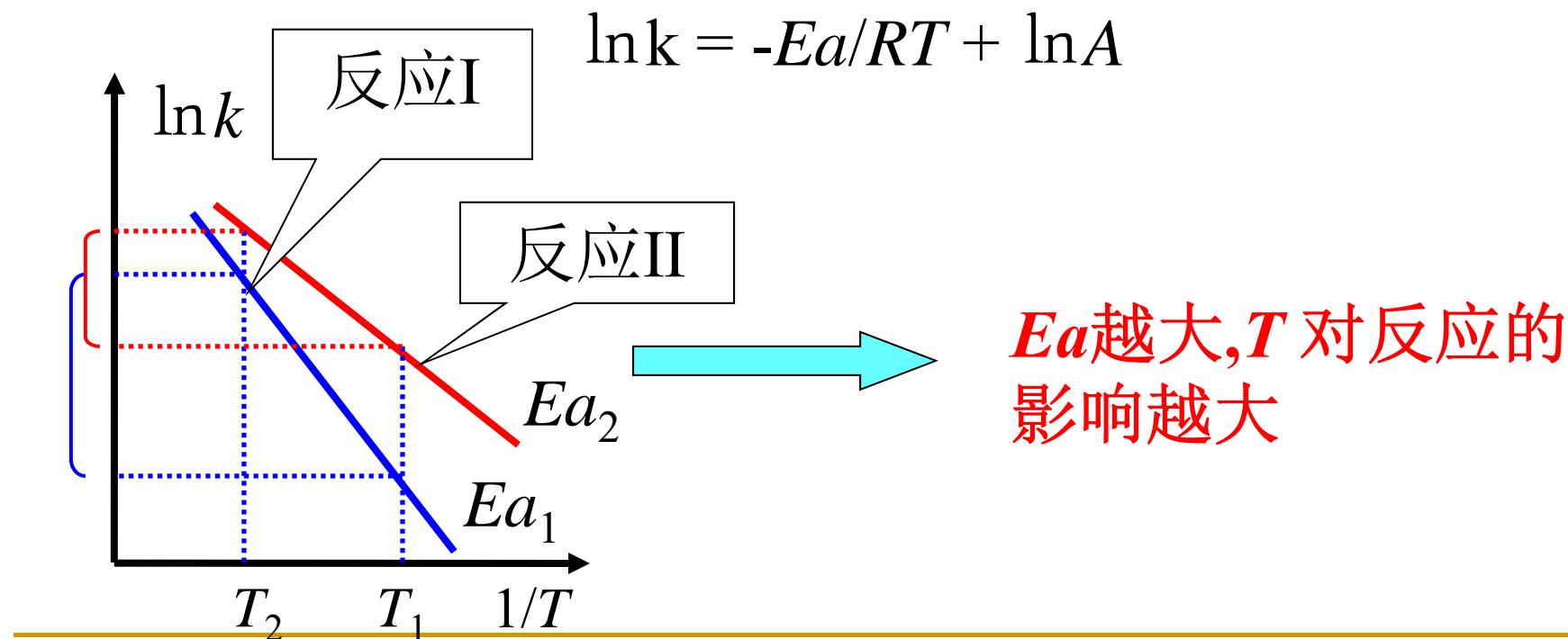
反应I活化能为 Ea_1

$$Ea_1 > Ea_2 \quad \longrightarrow$$

反应II活化能为 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°C 升高 30°C ; (2)反应温度由 100°C 升高 110°C , 求速度常数增加的倍数

解:(1)反应温度由 20°C 升高 30°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°C 升高 110°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