

第 2 章

化学反应速率和化学平衡

第 2 章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.1 化学反应速率

1. 化学反应速率的表示方法

当系统体积恒定时，对气相反应或在溶液中的反应的化学反应速率（简称反应速率）可表示为：

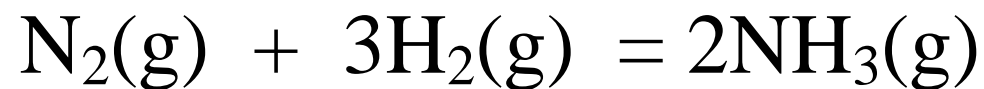
$$v = \frac{1}{\nu_B} \times \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

ν_B — 反应中物质 B 的计量系数（反应物取负值，生成物取正值）

$\frac{\Delta c_B}{\Delta t}$ — 物质 B 的浓度随化学反应时间的变化率

v — 反应速率，单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

例如:



起始浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.0	3.0	0
---	-----	-----	---

2 秒后浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.8	2.4	0.4
---	-----	-----	-----

变化浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	-0.2	-0.6	+0.4
---	------	------	------

$\Delta c_{\text{B}}/\Delta t$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	-0.1	-0.3	+0.2
---	------	------	------

反应速率 $\nu = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \times \frac{\Delta c_{\text{B}}}{\Delta t}$	$\frac{-0.1}{-1}$	$=$	$\frac{-0.3}{-3}$	$=$	$\frac{0.2}{+2}$	$= 0.1$
($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)						

注意

- 反应速率必须指明与之相应的化学反应方程式
- 随着反应的进行，反应物浓度在不断减小，生成物浓度在不断增加，所以反应速率在不断变化，前面求得的是该时间(2s)内的平均速率，而瞬时反应速率应是

$$v = \frac{1}{v_B} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

第 2 章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.2.1 浓度的影响和反应级数

1. 基元反应和质量作用定律

基元反应： 反应物分子直接碰撞一步完成的反应

一步完成，无中间产物！



NO_2 分子和 CO 分子经过一次碰撞就转变成 NO 分子和 CO_2

质量作用定律:一定温度下,基元反应的反应速率与各反应物浓度方次的乘积成正比。反应物浓度的**方次数**为基元反应方程式中各相应物质的**化学计量系数**

设 $a A + b B \rightarrow g G + d D$ 为基元反应,

则其速率方程可直接写出: $v = k c_A^a \cdot c_B^b$

a, b 分级反应级数

$a + b = n$ 反应总级数, 简称反应级数

2. 反应速率常数 k

① 单位浓度下的反应速率, 又称比速率常数, 是与浓度无关、由反应的本性决定的特性常数。

笼统地说, 速率常数越大的反应, 表明反应进行得越快。两个反应级数不同的反应, 对比它们的速率常数大小毫无意义。

② 速率常数 k 的单位与反应级数有关

$$v = k c_E^\alpha \cdot c_F^\beta \cdots \Rightarrow k = \frac{v}{c_E^\alpha \cdot c_F^\beta \cdots} \quad \alpha + \beta = n$$

k 单位：浓度⁽¹⁻ⁿ⁾ × 时间⁽⁻¹⁾

若浓度的单位用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，时间的单位用 s ，反应速率的单位用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

n 级反应， $\alpha + \beta + \dots = n$ ； k 的单位为 $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{1-n}\cdot\text{s}^{-1}$

零级反应， k 的单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

一级反应， k 的单位为 s^{-1}

练习：已知反应 $m\text{A} + n\text{B} \rightarrow \text{C}$, $k=1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

1) 对 A 为一级反应 , 则对 B 为 (二) 级反应。

2) 反应速率方程 $v = (kc_{\text{A}}c_{\text{B}}^2)$

3) 反应物浓度均为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $v = (8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$

3. 反应速率方程的建立

$$v = k c_{\text{E}}^{\alpha} \cdot c_{\text{F}}^{\beta} \quad (\text{确定 } \alpha, \beta, k)$$

- (1) 由浓度 — 时间的实验数据建立速率方程式；
- (2) 由反应机理建立。

(1) 由浓度 — 时间的实验数据建立速率方程式

例1：273℃时，测得反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOBr}(\text{g})$ **溴化亚硝酰**

在不同的反应物初始浓度下的初始反应速率如下：

实验编号	初始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		初始速率/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	NO	Br_2	
1	0.10	0.10	12
2	0.10	0.20	24
3	0.10	0.30	36
4	0.20	0.10	48
5	0.30	0.10	108

试求：**(1)反应级数**；(2)速率常数；(3)速率方程式。

解：(1) 设反应的
速率方程式为

$$v = kc_{\text{NO}}^{\alpha} c_{\text{Br}_2}^{\beta}$$

实验编号	初始浓度/mol·L ⁻¹		初始速率/mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
	NO	Br ₂	
1	0.10	0.10	12
2	0.10	0.20	24
3	0.10	0.30	36
4	0.20	0.10	48
5	0.30	0.10	108

由实验1和实验2得：
$$\begin{cases} v_1 = kc_{\text{NO},1}^{\alpha} c_{\text{Br}_2,1}^{\beta} & (1) \\ v_2 = kc_{\text{NO},2}^{\alpha} c_{\text{Br}_2,2}^{\beta} & (2) \end{cases}$$
 (2)/(1) 得： $2 = 2^{\beta} \Rightarrow \beta = 1$

由实验1和实验4得：
$$\begin{cases} v_1 = kc_{\text{NO},1}^{\alpha} c_{\text{Br}_2,1}^{\beta} & (1) \\ v_4 = kc_{\text{NO},4}^{\alpha} c_{\text{Br}_2,4}^{\beta} & (4) \end{cases}$$
 (4)/(1) 得： $4 = 2^{\alpha} \Rightarrow \alpha = 2$

所以，反应的总级数为： $\alpha + \beta = 2 + 1 = 3$

试求：(1)反应级数；(2)速率常数；(3)速率方程式。

(2) 将 $\alpha=2$, $\beta=1$ 和任何一组实验数据代入所设速率方程，
均可求得速率常数： $k = 1.2 \times 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

用实验数据求速率常数时，应该至少求出三个 k 值，求平均值

对于本例 $\bar{k} = 1.2 \times 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

(3) 该反应的速率方程式为： $v = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{Br}_2}$

(2) 由反应机理建立

反应机理：

指经数步完成的反应历程，即总反应由一系列的基元反应构成，这些基元反应的总和称为总反应的反应机理

其中每个基元反应的速率方程均符合质量作用定律

控制步骤：

指基元反应中反应速率最慢的一步，它决定了总反应的反应速率

例2：反应 $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 已知该反应分两步进行：



列出反应的速率方程。

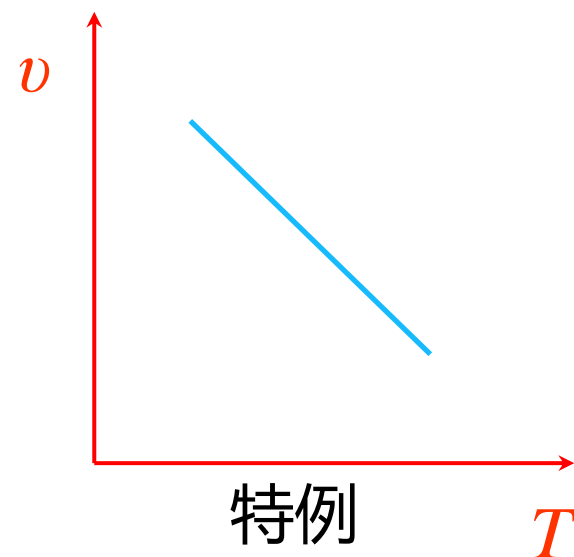
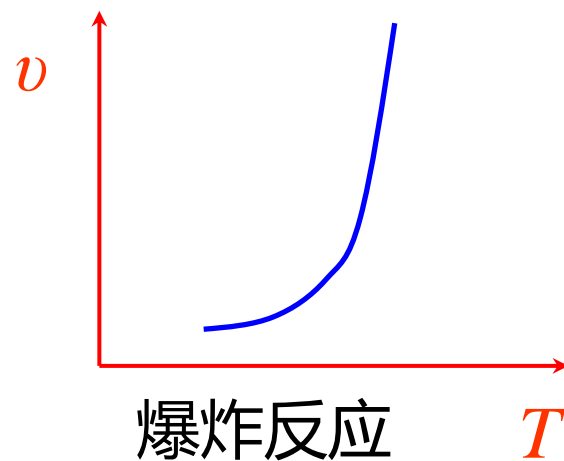
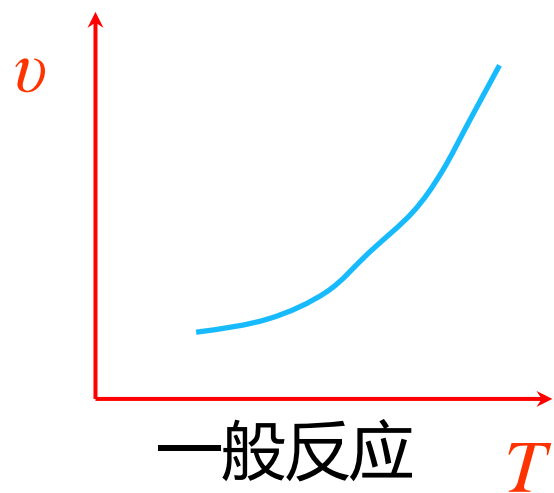
解： 根据**质量作用定律**，每步基元反应速率方程为：

$$v_1 = k_1 c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2} \quad v_2 = k_2 c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{H}_2}$$

总反应速率取决于速率慢的反应，即第一步反应，

因此，总反应的速率方程按第一步来写， $v = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2}$

2.2.2 温度的影响和阿仑尼乌斯方程



1. 范特霍夫规则

温度上升10K，反应速率增加约2~4倍

$$\frac{v_{(t+10n)}}{v_t} = \frac{k_{(t+10n)}}{k_t} = r^n (r = 2 \sim 4, \text{温度系数})$$

如某反应的温度系数为2，362℃时的反应速率约为282℃的倍数是：

$$\frac{v_{362}}{v_{282}} = \frac{k_{362}}{k_{282}} \approx 2^{\frac{362-282}{10}} = 2^8 = 256$$

2. 阿仑尼乌斯 (Arrhenius)经验公式

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k ---反应速率常数

R ---摩尔气体常数

A ---频率因子(指前因子)

E_a --- Arrhenius活化能

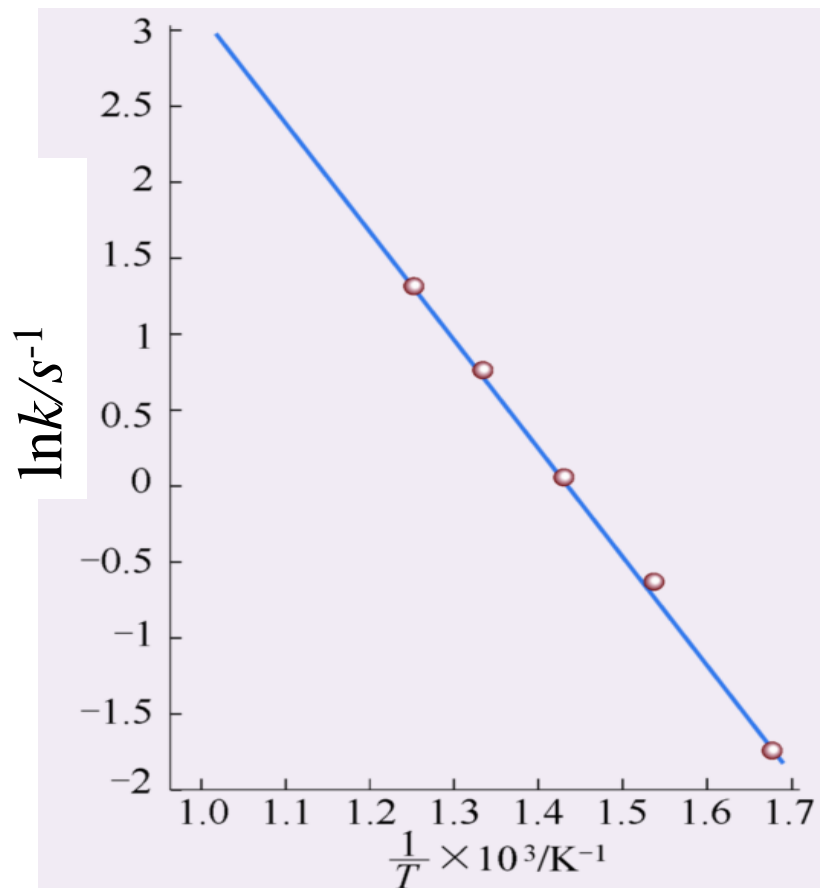
$T \uparrow, k \uparrow$

$E_a \downarrow, k \uparrow$

可近似认为在一般温度范围内活化能 E_a 和指前因子 A 均不随温度变化

温度对速率的影响，表现在对 k_i 的影响上

$$k = Ae^{-E_a/RT} \longrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



由实验数据求化学反应的活化能和指前因子

$\ln k \sim 1/T$ 作图

直线斜率 $\rightarrow E_a$

截距 $\rightarrow A$

若 T_1 、 T_2 对应 k_1 、 k_2 , 设在此温度范围内 E_a 为常数

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \qquad \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

两式相减得：

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

应用： $E_a, k_1, T_1, T_2 \rightarrow k_2$

$k_1, k_2, T_1, T_2 \rightarrow E_a$

根据反应速率方程式，浓度不变时，

$$v_2 = k_2 \cdot c_A^x \cdot c_B^y \qquad v_1 = k_1 \cdot c_A^x \cdot c_B^y$$

两式相除可得：

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$$

所以：

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

例 3：反应 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 在 600 K 和 700K 时的速率常数分别为 2.75×10^{-6} 和 $5.50 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

计算: (1) 反应的活化能；(2) 该反应在 800 K 时的速率常数；

(3) 若温度由 310K 升高到 320K，其分解速率将发生怎样的变化？

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

$$\ln \frac{5.50 \times 10^{-4}}{2.75 \times 10^{-6}} = -\frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{600} \right)$$

$$E_a = 185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例3 : 反应 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 在 600 K 和 700K 时的速率常数分别为 2.75×10^{-6} 和 $5.50 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

计算: (1) 反应的活化能 ; (2) 该反应在800 K 时的速率常数。

$$E_a = 185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

续解 : (2)
$$\ln \frac{k_2}{5.50 \times 10^{-4}} = -\frac{185000}{8.314} \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{700} \right)$$

$$k_2 = 2.91 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

问 : 此反应为几级反应 ?

根据 $\text{L}^{n-1} \cdot \text{mol}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$ $n = 2$

例 3：反应 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 在 600 K 和 700K 时的速率常数分别为 2.75×10^{-6} 和 $5.50 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

计算: (1) 反应的活化能；(2) 该反应在800 K 时的速率常数；

(3) 若温度由 310K 升高到 320K，其分解速率将发生怎样的变化？

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

续解：(3) $\ln \frac{v(320\text{K})}{v(310\text{K})} = \frac{185000 \times (320\text{K} - 310\text{K})}{8.314 \times 320\text{K} \times 310\text{K}} = 2.24$

$$\frac{v(320\text{K})}{v(310\text{K})} = 9.4(\text{倍})$$

2.2.3 催化剂对化学反应速率的影响(阅读P25)

➤ **催化剂** — 能加快化学反应速率而本身的组成，质量和化学性质在反应前后保持不变的物质

➤ **阻化剂(负催化剂)** — 能使反应速率减慢的物质。

例如：防老剂，缓蚀剂等

➤ **自催化反应** $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$

➤ **催化剂的性质：** 具有选择性

2.2.4 影响多相反应速率的因素

相—系统中任何一个性质完全相同的均匀部分

单相(均相)系统 — 含有一个相的系统

多相系统 — 多于一个相的系统

对多相系统，其反应速率还与两个因素有关(阅读P26第三段)

(1) 相之间接触面的大小 (2) 扩散作用

气固相催化反应，一般要经历五个基本的步骤：

- (1) 气体反应物从气相向固体催化剂表面**扩散**；
- (2) 反应物被催化剂表面**吸附**；
- (3) 吸附的反应物在催化剂表面进行表面化学**反应**；
- (4) 产物自催化剂表面**脱附**；
- (5) 脱附的产物从催化剂表面**扩散**到气相中去。

最慢的步骤是整个反应的**控制步骤**，整个反应的速率由它控制

第 2 章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.3 反应速率理论



李远哲

为了表彰李远哲在分子反应动力学研究中的杰出贡献，1986年授予他诺贝尔化学奖。李远哲是继物理学家李政道、杨振宁和丁肇中之后的又一位获得诺贝尔奖的美籍华裔科学家，也是第一个获得诺贝尔化学奖的美籍华裔科学家。

反应速率理论简介

1918年路易斯（ Lewis ）在气体分子运动论的基础上提出化学反应速率的碰撞理论；

三十年代艾林（ Eyring ）等在量子力学和统计力学的基础上提出化学反应速率的过渡状态理论。

2.3.1 简单碰撞理论

化学反应发生的**必要条件**：**反应物分子碰撞**

能发生化学反应的（极少数）碰撞称为**有效碰撞**

(1) 发生有效碰撞的条件：

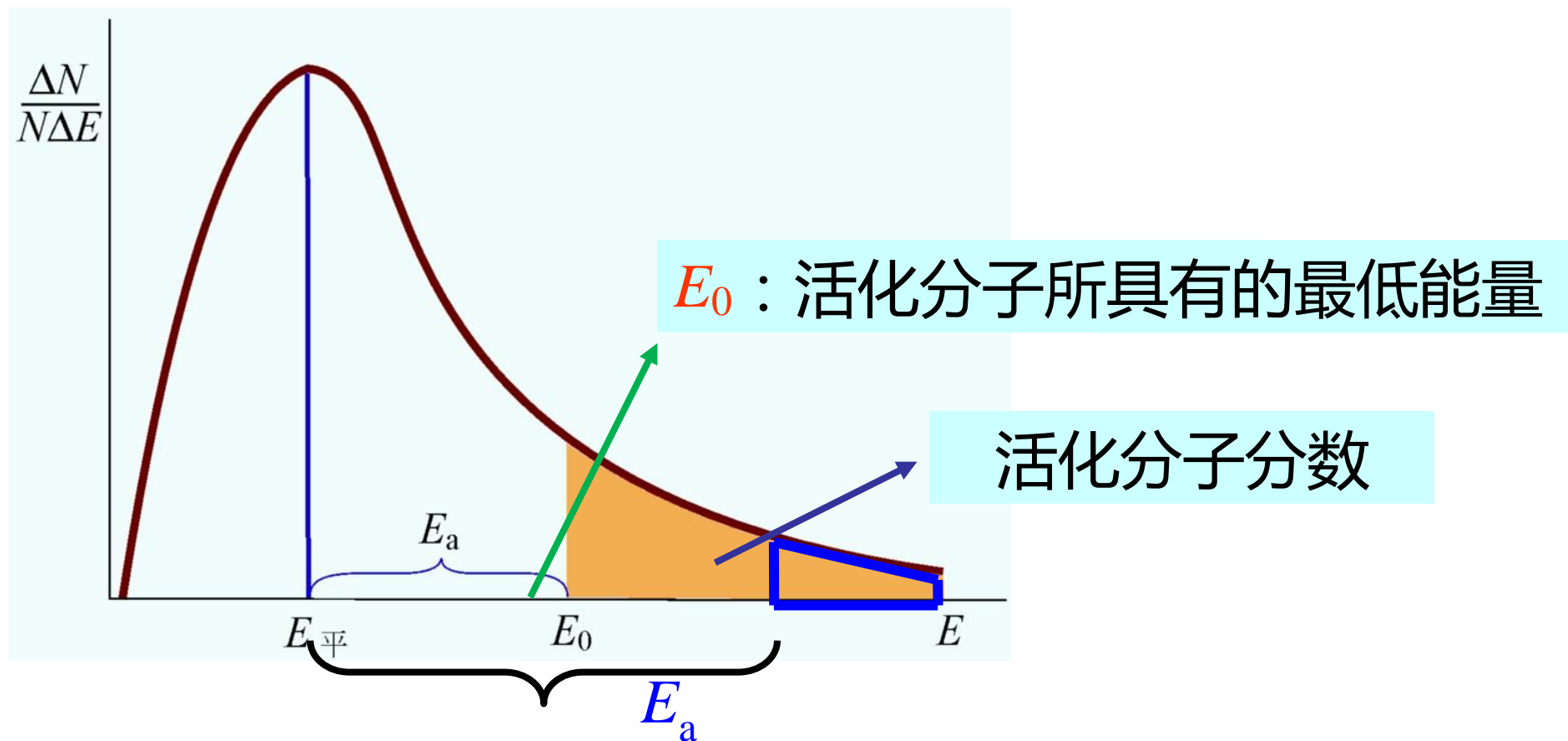
a. 反应物分子具有足够的能量 b. 碰撞方位必须适当

(2) 有效碰撞次数越多，反应速率越大

a. 反应物分子具有足够的能量

碰撞理论认为，气体分子的能量有一个分布。碰撞中能发生反应的一组分子首先必须具备足够的能量，它们碰撞时能导致原有化学键破裂而发生反应，这些分子称为活化分子。

具有一定能量的分子百分数

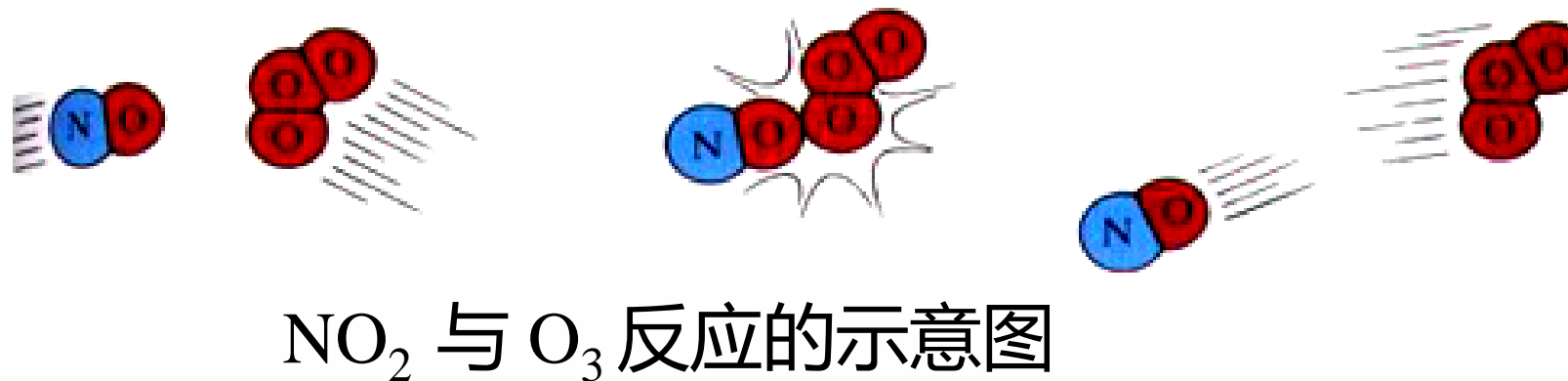
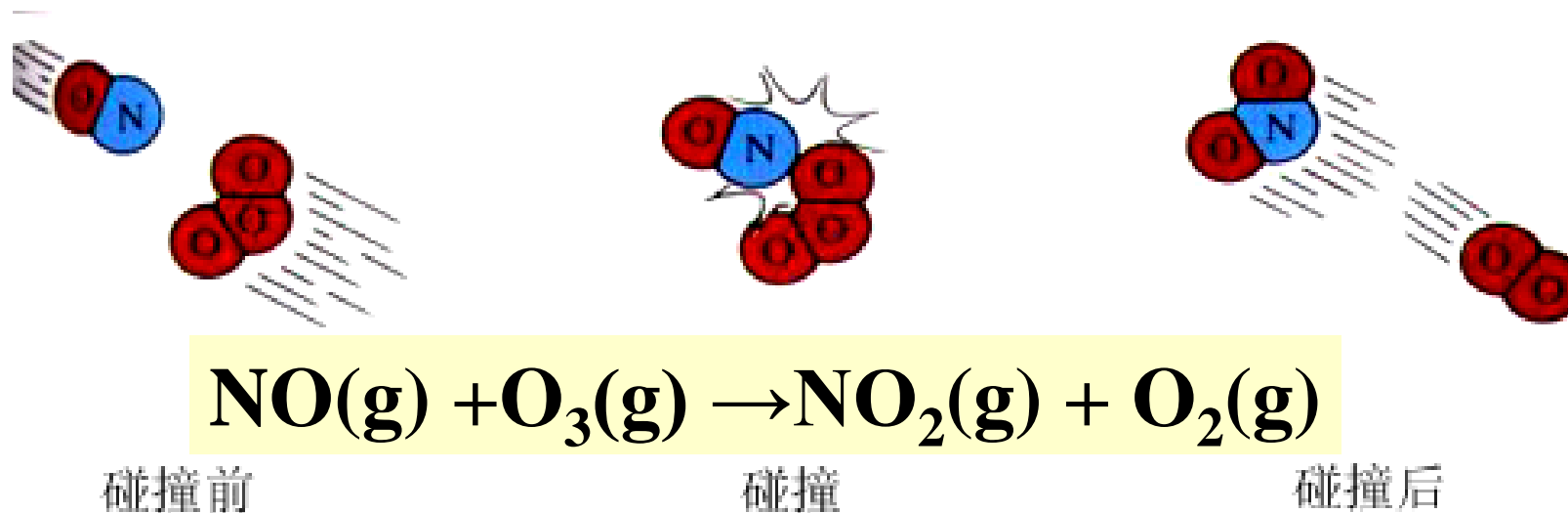


气体分子能量分布曲线

活化能 $E_a = E_0 - E_{\text{平}}$ 活化分子组具有的最低能量与分子平均能量的差

反应活化能 E_a 越大，活化分子所占的分数越小

b. 碰撞方位必须适当

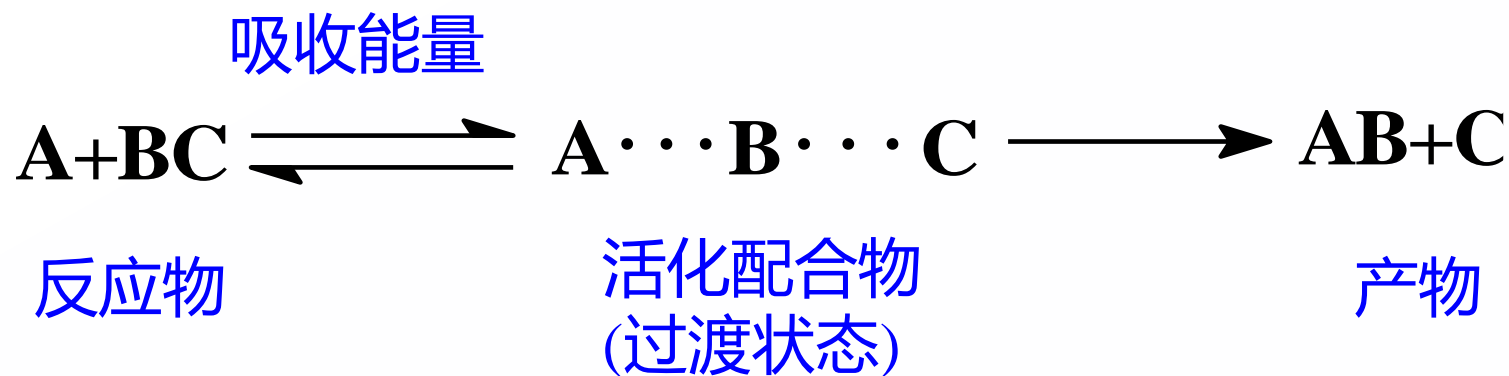


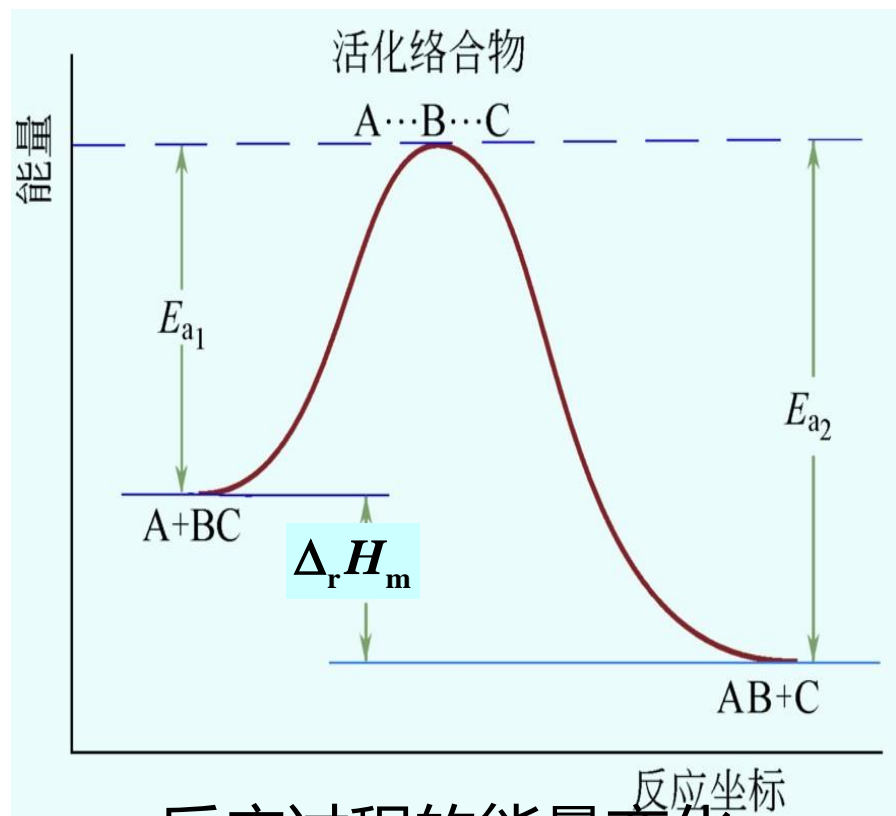
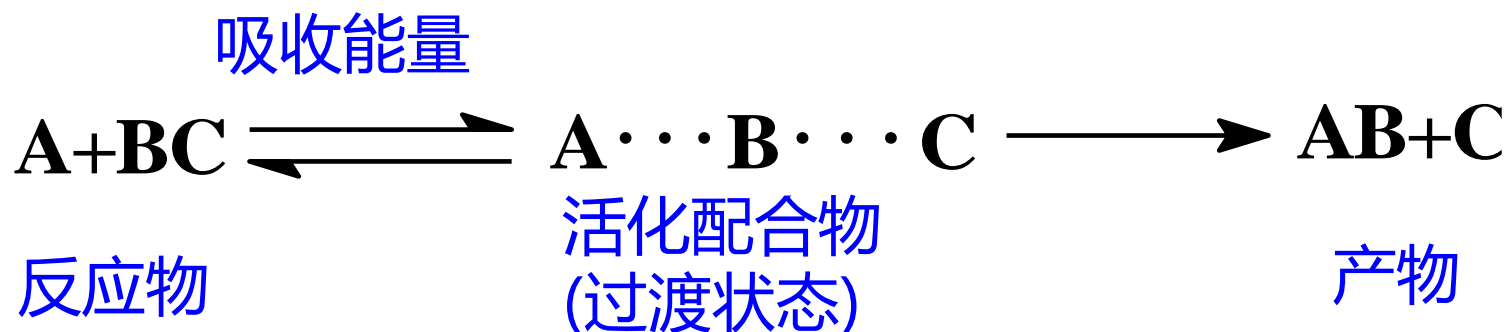
对简单碰撞理论的评价

- (1) 确实能在分子水平上解释一些重要实验事实，对反应速率理论的建立与发展具有推动作用。
- (2) 模型过于简单，而且不涉及分子的内部结构，应用有一定的局限性。

2.3.2 过渡状态理论（活化配合物理论）

当两个具有足够能量的反应物分子相互接近时，分子中的化学键要发生重排，形成一活化配合物的中间过渡状态，它一经形成，就很快分解，它可以分解为稳定的生成物，也可以分解为原来的反应物。





E_{a1} : 正反应的活化能

E_{a2} : 逆反应的活化能

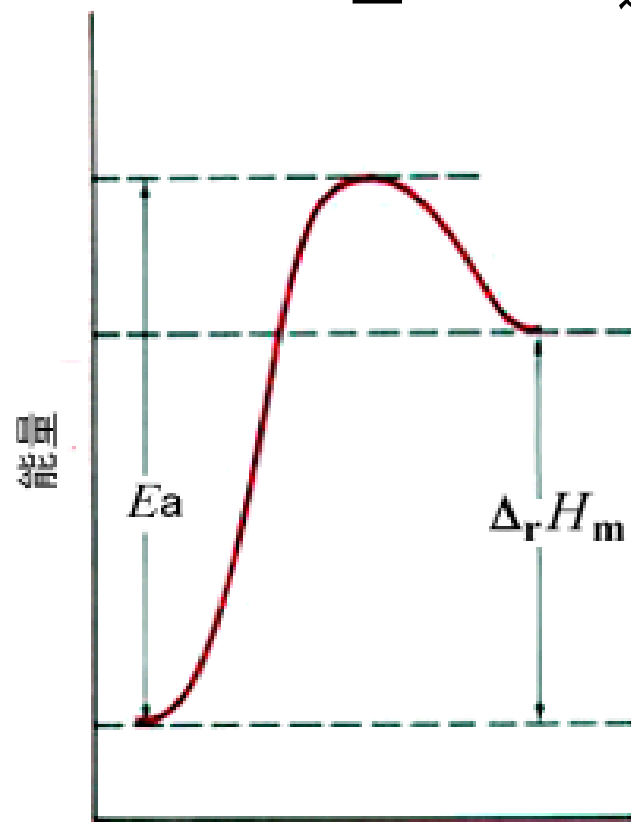
$$\Delta_r H_m = E_{a\text{正}} - E_{a\text{逆}}$$

吸热反应的活化能总是大于放热反应的活化能！

吸热反应的活化能大于放热反应的活化能

$$E_{a\text{正}} > E_{a\text{逆}}$$

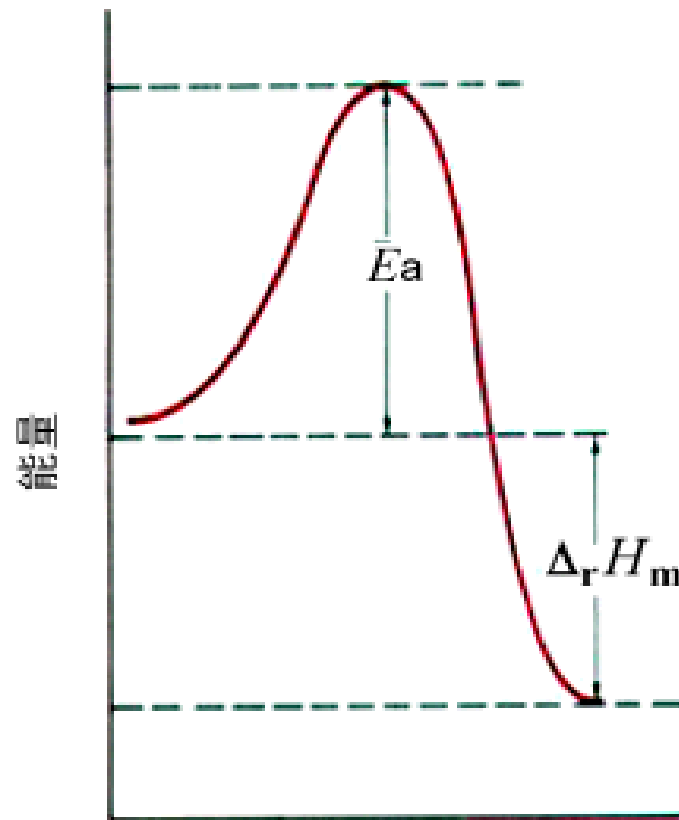
正反应是吸热反应



反应坐标

(a)

$$E_{a\text{正}} < E_{a\text{逆}}$$

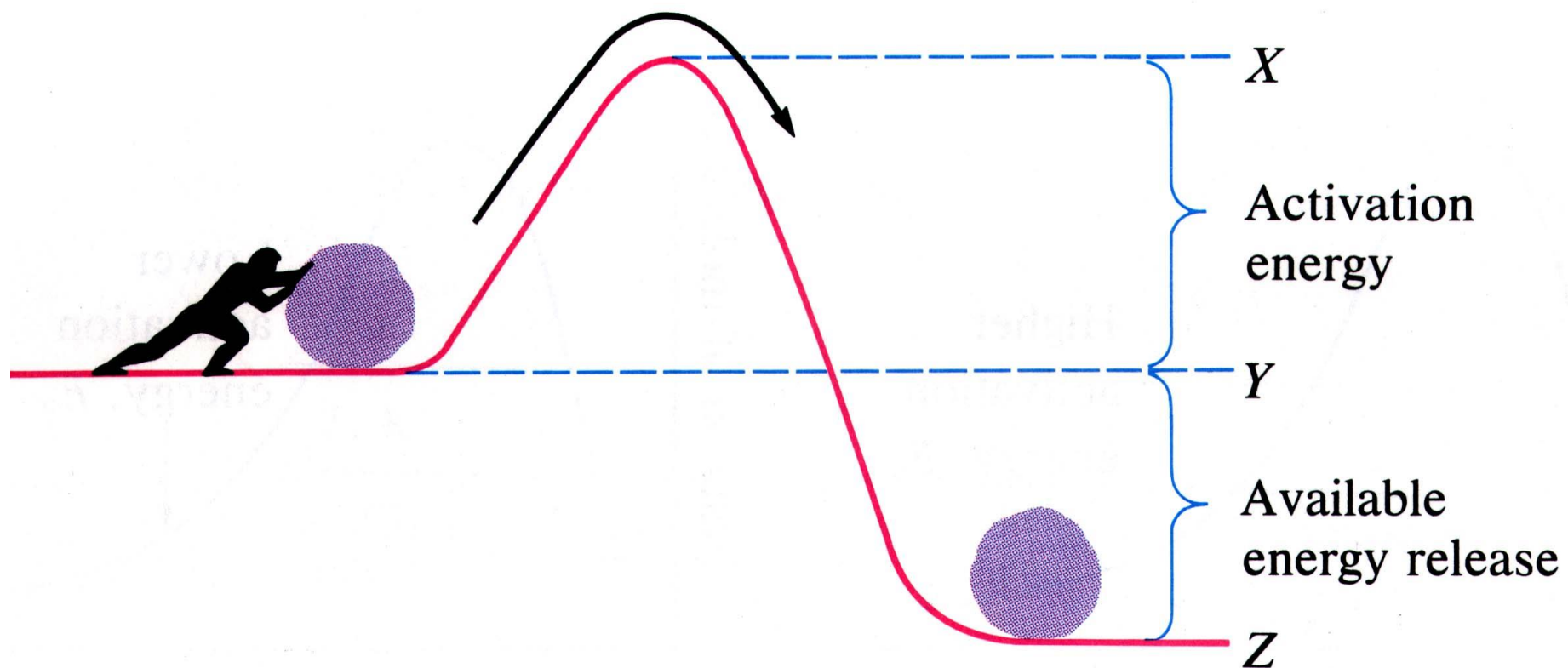


反应坐标

(b)

逆反应是吸热反应

反应过程的能量变化形象图

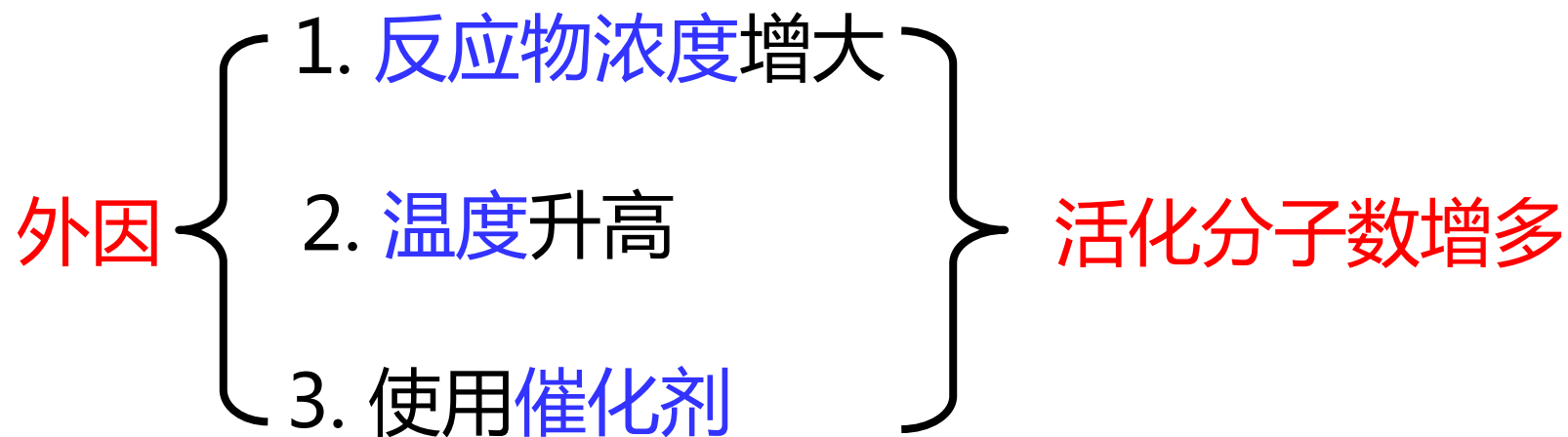


若正反应是放热反应, 其逆反应必定吸热。不论是放热还是吸热反应, **反应物必须先爬过一个能垒反应才能进行**

2.3.3 活化能与反应速率的关系

活化能是决定反应速率的内因

活化能越小，活化分子数占分子总数的比例越大，反应速率越快。



1. 反应物浓度增大

单位体积内分子总数增多



单位体积内活化分子的数目相应增多



单位时间内有效碰撞次数增多



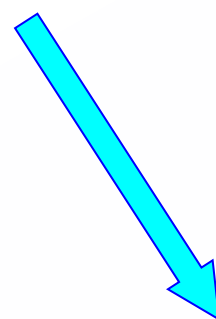
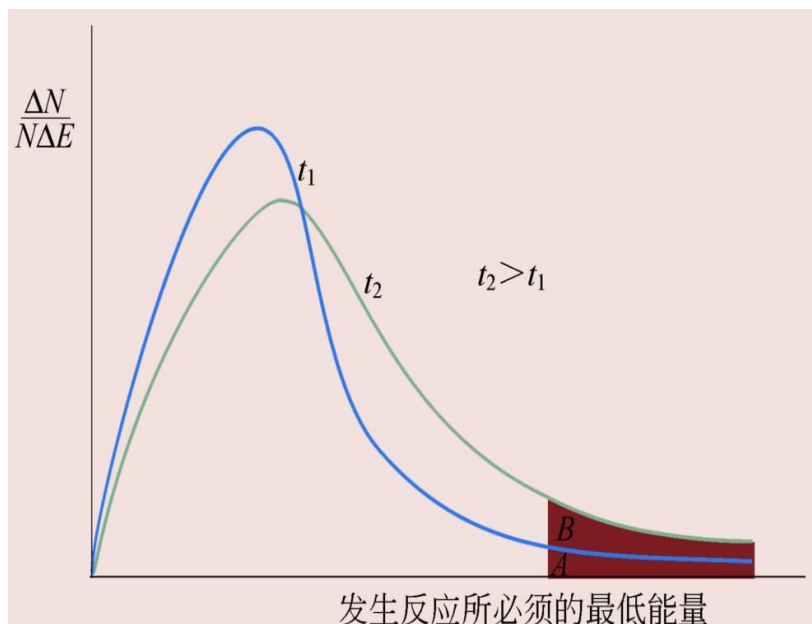
反应速率加快

2. 温度升高

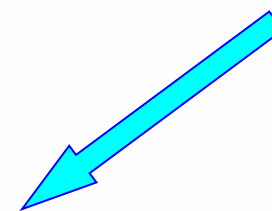
(主要影响因素)

分子间碰撞频率增加

增加了反应物分子的
平均能量，**活化
分子分数增加**



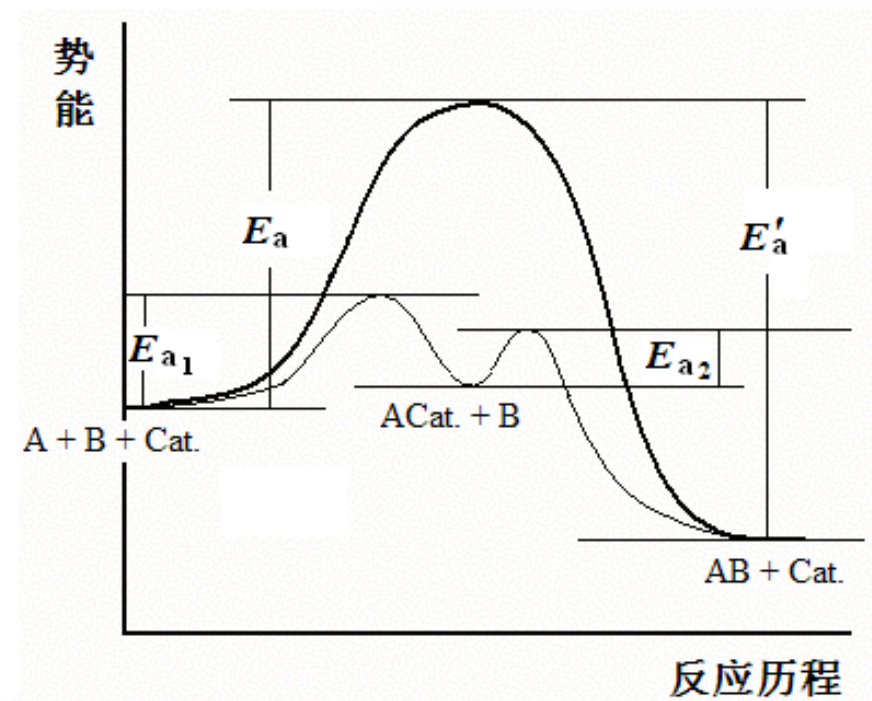
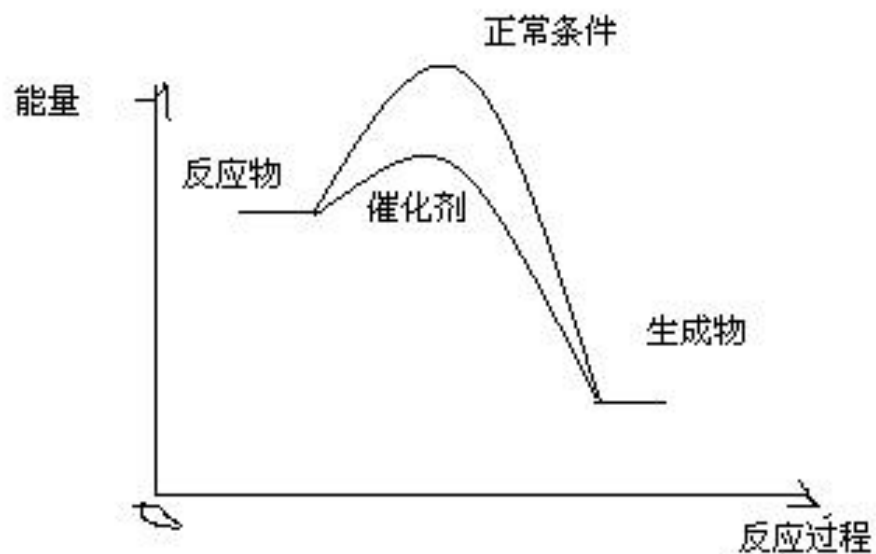
大大加快了反应速率

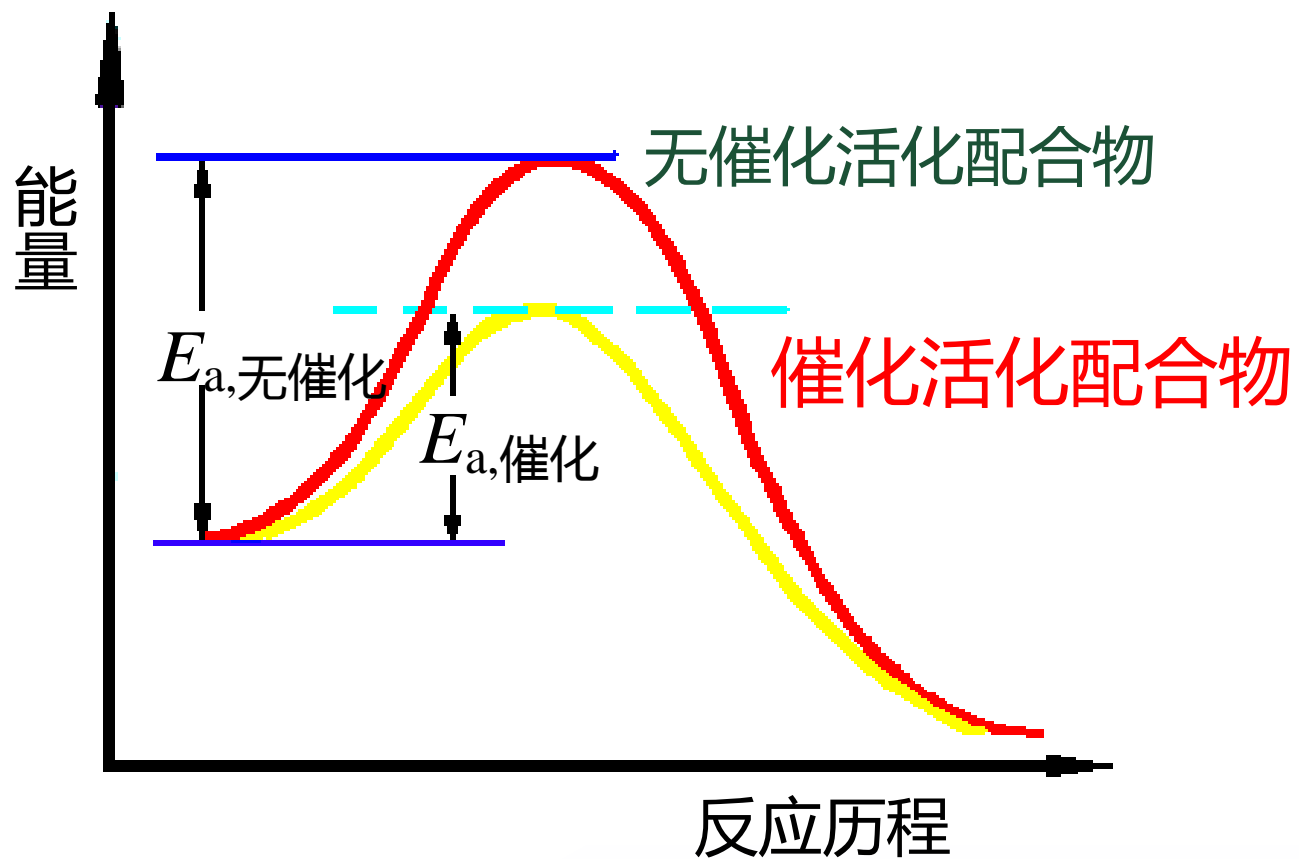


不同温度下的分子能量分布曲线

3. 使用催化剂

催化剂的作用机理 — 改变反应历程, 降低反应的活化能





催化剂改变反应途径示意图

改变反应途径



降低反应所需的活化能



增加了活化分子百分数



加快了反应速率

与 $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$ 的推导过程类似

若 T 、 A 不变，催化反应和非催化反应的活化能分别为 E_{a1} 、 E_{a2}

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_{a1}}{RT} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_{a2}}{RT}$$

两式相减得：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT}$$

浓度、温度、催化剂对反应速率的影响

外界条件	单位体积内反应物分子数	活化能 E_a	活化分子百分数	单位体积内活化分子总数	反应速率 v	反应速率常数 k
增大反应物浓度	增多	不变	不变	增多	加快	不变
升高温度	不变	不变	增大	增多	加快	变大
加入催化剂	不变	降低	增大	增多	加快	变大