

# Chapter 7 Chemical Kinetics

了解反应速度理论，基元反应和复合反应，范特荷甫规则，催化剂对反应速率的影响等。

熟悉反应进度、化学反应速率表示法。

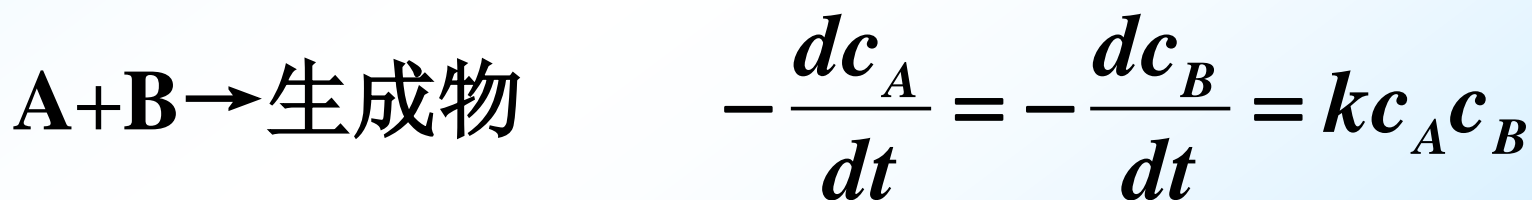
掌握质量作用定律，一级、二级、零级反应的动力学方程及上述各级反应的特征，阿累尼乌斯方程式。

### 第三节 浓度对化学反应速率的影响

#### 四、简单级数的反应速率方程

##### (二) 二级反应 (second order reaction)

反应速率与两种反应物的浓度乘积成正比，或与一种反应物浓度的二次方成正比的反应。



当A=B 或 A≠B, 但 $c_{A,0} = c_{B,0}$  时

此时二级反应动力学方程 为:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad \text{或} \quad \frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}$$

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

若用产物浓度 $x$ 表示, 有:

$$\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} = kt \quad \text{或} \quad k = \frac{1}{t} \frac{x}{c_0(c_0 - x)}$$

若  $A \neq B$ , 且  $c_{A,0} \neq c_{B,0}$  :

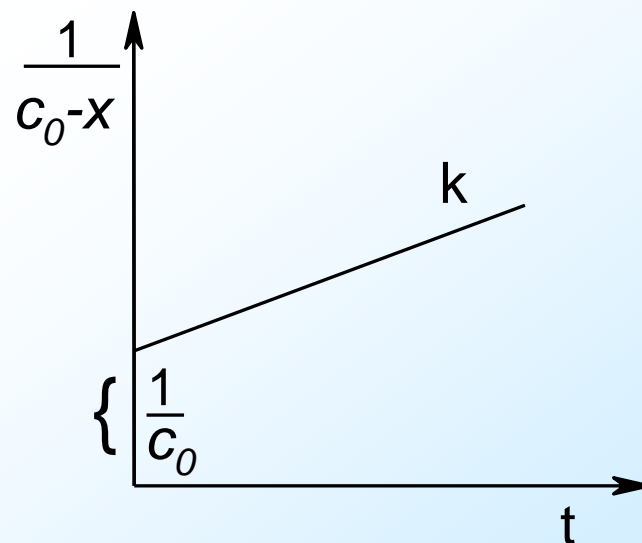
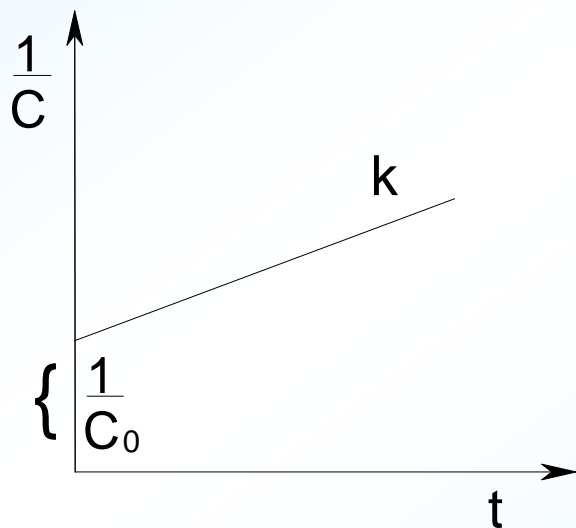
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

积分后: 
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

## 二级反应的特征:

① 以  $\frac{1}{c}$ 、 $\frac{1}{c_0 - x}$  分别对  $t$  作图，得一直线，斜率为  $k$ ，截距为  $\frac{1}{c_0}$ 。



②  $k$  的单位为  $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot t^{-1}$

③ 二级反应的半衰期与反应物起始浓度成反比

当  $A=B$  或  $A\neq B$ , 但  $c_{A,0}=c_{B,0}$  时

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{c_0/2} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{k} \left( \frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{kc_0}$$

例：乙酸乙酯在25°C的皂化反应为二级反应，  
设乙酸乙酯和氢氧化钠的初始浓度均为  
0.01000mol/L，反应20min后，氢氧化钠的浓度  
降低了0.00566mol/L。求①反应速率常数*k*；  
② $t_{1/2}$ 。

解：①

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \\ &= \frac{1}{20} \left( \frac{1}{0.0100 - 0.00566} - \frac{1}{0.0100} \right) \\ &= 6.52 (L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}) \end{aligned}$$

或  $k = \frac{1}{t} \frac{x}{c_0(c_0 - x)}$

$$= \frac{0.00566}{20 \times 0.0100(0.0100 - 0.00566)}$$

$$= 6.52(L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$$

②

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kc_0} = \frac{1}{6.52 \times 0.0100} = 15.3(min)$$



例：若氢氧化钠的初始浓度为 $a=0.00980\text{mol/L}$ ，乙酸乙酯的初始浓度为 $b=0.00486\text{mol/L}$ ，反应开始531s后，NaOH的浓度为 $0.00792\text{mol/L}$ ，求反应速率常数 $k$ 。

解：

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$x=0.00980-0.00792=0.00188(\text{mol/L})$$

$$a-x=0.00792\text{mol/L}$$

$$b-x=0.00486-0.00188=0.00298\text{mol/L}$$

$$k = \frac{2.303}{531(0.0098-0.00486)} \lg \frac{0.00486 \times 0.00792}{0.0098 \times 0.00298} = 0.105(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$$

### (三) 零级反应

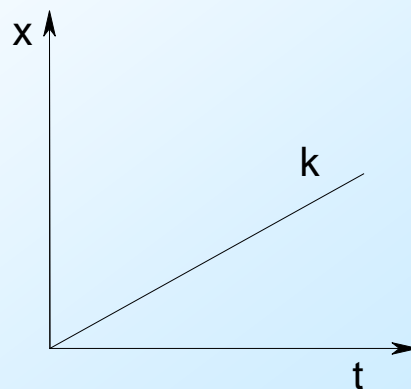
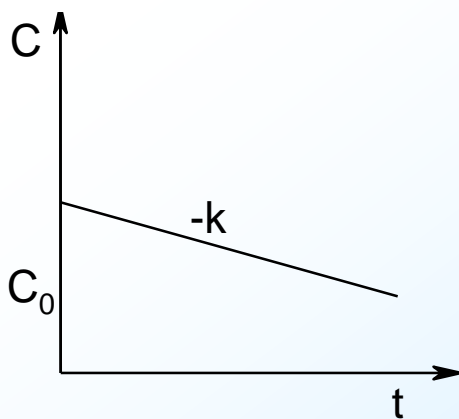
反应速率与反应物浓度无关的反应

速率方程为  $-\frac{dc}{dt} = k$  或  $\frac{dx}{dt} = k$

积分，得：  $c = -kt + c_0$  或  $c - c_0 = -kt$  或  $x = kt$

零级反应的特征：

- ①  $c$ 对 $t$ 作图，或 $x$ 对 $t$ 作图为直线，斜率分别为 $-k$ 、 $k$ 。



② 速率常数 $k$ 的单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{t}^{-1}$

③ 半衰期与反应物的初始浓度成正比。

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0 - c_0/2}{k} = \frac{c_0}{2k}$$

级数	微分式	积分式	半衰期	线性关系
1	$-\frac{dc}{dt} = kc$	$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{c_0}{c}$ $\ln c = -kt + \ln c_0$ $\lg c = -\frac{kt}{2.303} + \lg c_0$	$\frac{0.693}{k}$	$\ln c - t$ $\lg c - t$
2	$-\frac{dc}{dt} = kc^2$ $\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2$ $\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$	$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}$ $\frac{1}{c_0 - x} = kt + \frac{1}{c_0}$ $\lg \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = \frac{(a - b)}{2.303} kt$	$\frac{1}{kc_0}$ $\frac{1}{kc_0}$ 对A、B不同	$\frac{1}{c} - t$ $\frac{1}{c_0 - x} - t$ $\lg \frac{b(a - x)}{a(b - x)} - t$
0	$-\frac{dc}{dt} = k$	$c = -kt + c_0$	$\frac{c_0}{2k}$	$c - t$

## (四) 反应级数的确定

### 1. 作图法:

$\lg c-t$ 作图得直线: 一级反应

$1/c-t$ 作图得直线: 二级反应

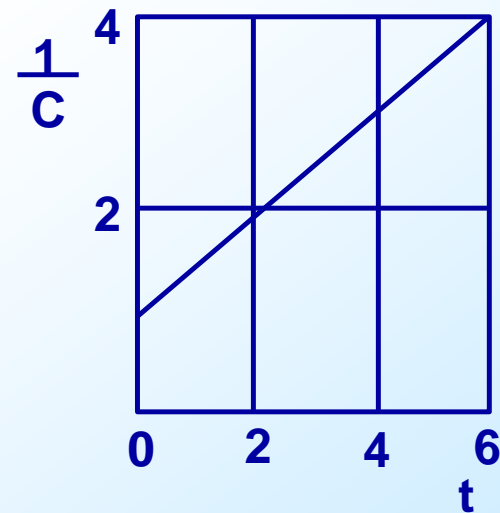
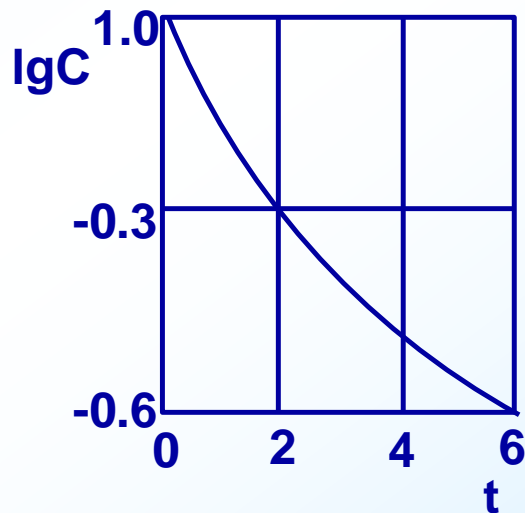
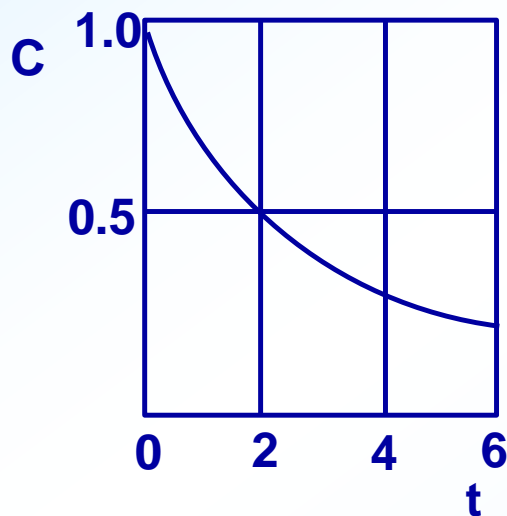
$c-t$ 作图得直线: 零级反应

例: 碘化氢分解反应, 数据如下:

$t(\text{h})$	0	2	4	6
$[\text{HI}](\text{mol/L})$	1.00	0.50	0.33	0.25

由上面数据得下表:

$t$	$c$	$\lg c$	$1/c$
0	1.00	0.0	1.0
2	0.50	-0.30	2.0
4	0.33	-0.48	3.0
6	0.25	-0.60	4.0



$1/c-t$ 作图得直线, 因此该反应为二级反应。

2. 尝试法（积分法）

3. 利用  $k$  的单位确定

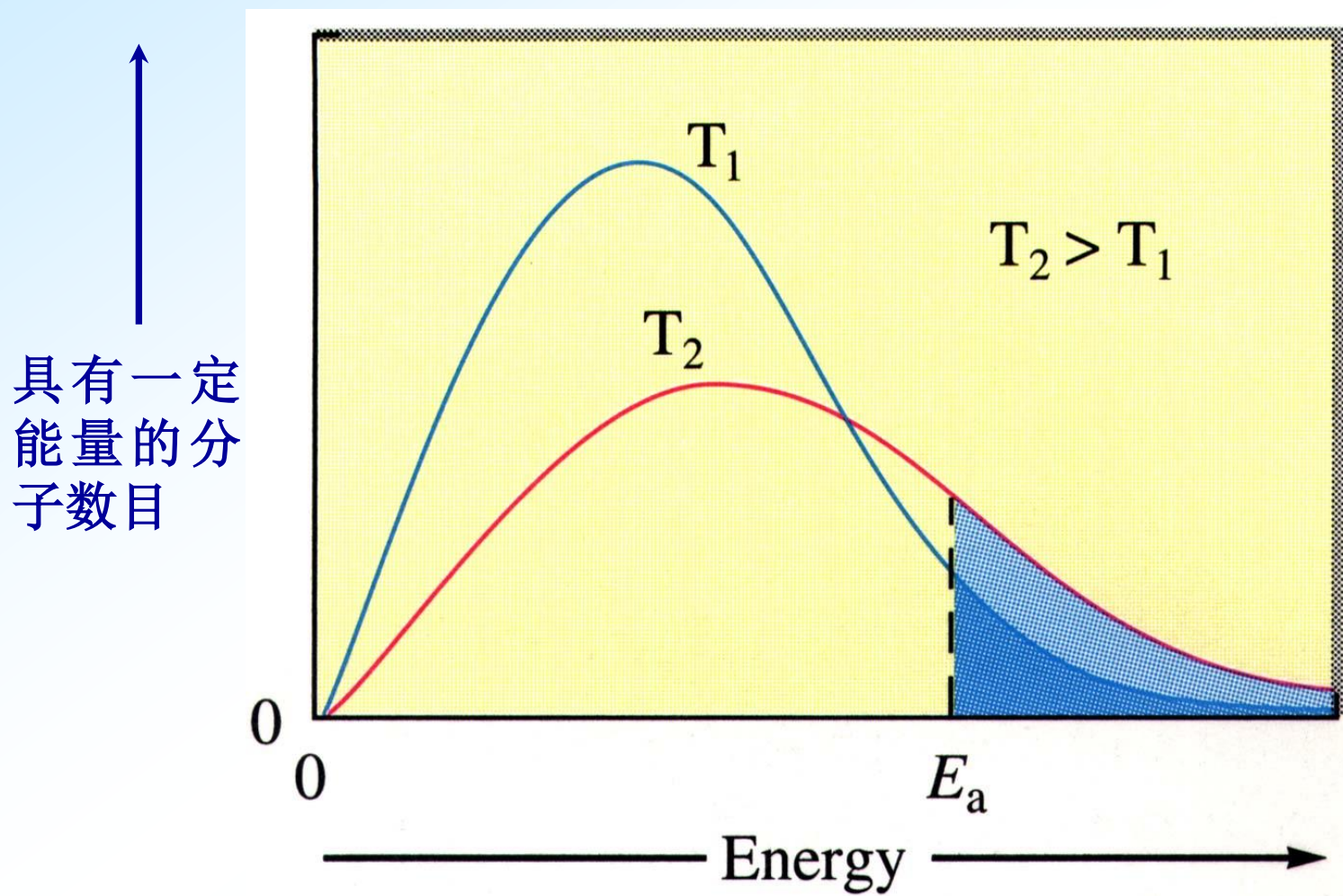
$t^{-1}$ : 一级反应

$(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot t^{-1}$ : 二级反应

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot t^{-1}$ : 零级反应



## 第四节 温度对反应速率的影响



温度升高活化分子数示意图



## 一、范特荷甫规则

当反应物浓度不变时，温度每增加 $10^{\circ}\text{C}$ ，反应速率增加2-4倍。

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma \quad \gamma=2-4, \text{ 为化学反应的温度系数}$$
$$\frac{k_{t+n \times 10}}{k_t} = \gamma^n$$

例：在蔗糖水解反应中， $\gamma=3.6$ 。当温度由 $15^{\circ}\text{C}$ 升高至 $35^{\circ}\text{C}$ 时， $k$ 值增大多少倍？

解：

$$\frac{k_{35}}{k_{15}} = \frac{k_{t+n \times 10}}{k_t} = \frac{k_{t+2 \times 10}}{k_t} = \gamma^2 = 3.6^2 = 13$$

即 $k$ 值增大到原来的13倍

例：10°C和60°C时， $\beta$ -酮戊二酸在水溶液中的分解反应 $k$ 值分别为 $1.08 \times 10^{-4}(\text{s}^{-1})$ 、 $5.48 \times 10^{-2}(\text{s}^{-1})$ ，求 $\gamma$ 。

解：

$$\frac{k_{60}}{k_{10}} = \frac{k_{t+n \times 10}}{k_t} = \frac{k_{t+5 \times 10}}{k_t} = \gamma^5$$

$$\frac{5.48 \times 10^{-2}}{1.08 \times 10^{-4}} = \gamma^5$$

$$\Rightarrow \lg \frac{5.48 \times 10^{-2}}{1.08 \times 10^{-4}} = \lg \gamma^5 = 5 \lg \gamma$$

$$\Rightarrow \lg \gamma = 0.541$$

$$\therefore \gamma = 3.48$$

## 二、阿累尼乌斯公式

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

阿累尼乌斯公式

(A为频率因子，为经验常数)

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

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$$

若反应在 $T_1$ ,  $T_2$ 时的速率常数分别为 $k_1$ ,  $k_2$ , 则:

$$\lg k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_1} + \lg A$$

$$\lg k_2 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + \lg A$$

$$\therefore \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

例：反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的活化能为  $114\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在  $600\text{K}$  时， $k = 0.75\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 。计算  $700\text{K}$  时的  $k$  值。

解：(1) 将  $E_a = 114\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $T_1 = 600\text{K}$ ， $T_2 = 700\text{K}$  代入公式：

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{114}{2.303 \times 0.00831} \left( \frac{700 - 600}{700 \times 600} \right) = 1.42$$
$$\Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = 26$$

在  $600\text{K}$  时， $k_1 = 0.75(\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1})$

$$k_2 = k_1 \times 26 = 0.75 \times 26 = 19.5(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$$

例：某反应当温度从27°C升高至37°C时，如果反应的速率常数加倍，求反应的活化能。

解：

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 2 \quad \Rightarrow \quad \lg \frac{k_2}{k_1} = \lg 2 = 0.301$$

将 $T_1=300\text{K}$ 、 $T_2=310$ 代入，得：

$$0.301 = \frac{E_a}{2.303 \times 0.008314} \times \left( \frac{310 - 300}{300 \times 310} \right)$$

$$\therefore E_a = 53.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

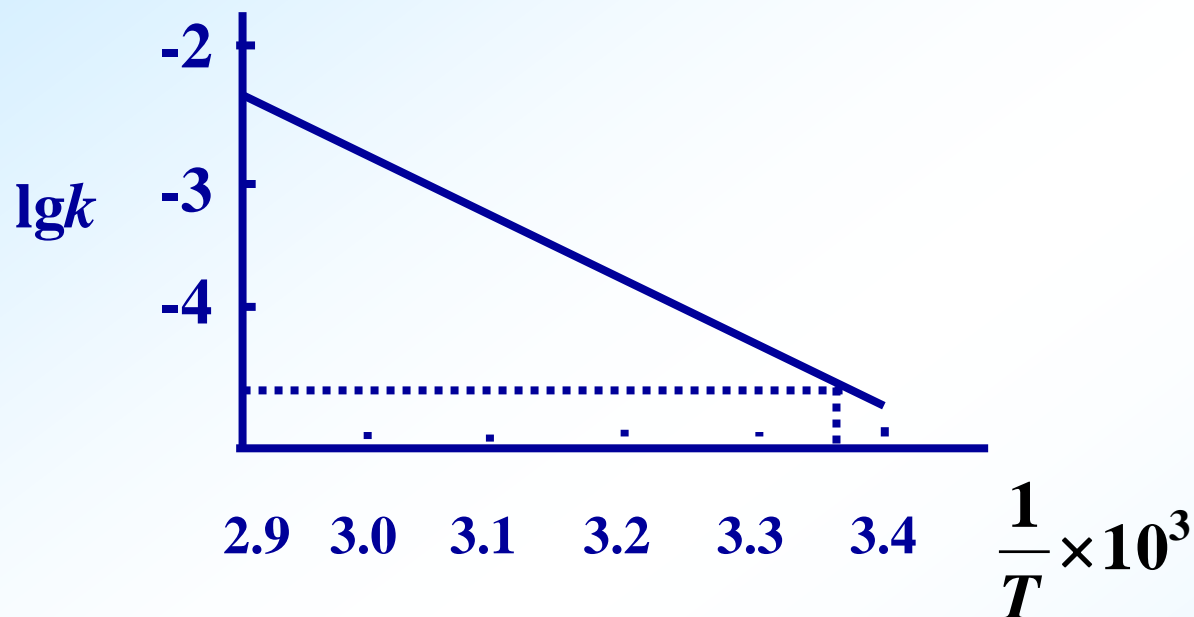
例：某药物在溶液中分解为一级反应，分解30%即失效，测得在50℃、60℃和70℃的反应速率常数分别为 $7.08 \times 10^{-4}$ 、 $1.70 \times 10^{-3}$ 和 $3.55 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$ 。计算：

- (1) 此反应的活化能；
- (2) 药物在25℃时的有效期。

解：(1) 先将实验数据列表：

$T/\text{K}$	$1 \times 10^3/T$	$k/\text{h}^{-1}$	$\lg k$
323	3.10	$7.08 \times 10^{-4}$	-3.15
333	3.00	$1.70 \times 10^{-3}$	-2.77
343	2.92	$3.55 \times 10^{-3}$	-2.45

以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图，得一直线：



已知 斜率  $= -\frac{E_a}{2.303R}$  所以  $E_a = -\text{斜率} \times 2.303R$

从上图中得到的斜率为  $-3.82 \times 10^3$

$$\therefore E_a = -2.303 \times 0.00831 \times (-3.82 \times 10^3) = 73.1 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$



(2) 25°C 时, 为298K

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{298} = 3.36 \times 10^{-3}$$

由图中得,  $1/T = 3.36 \times 10^{-3}$  时,  $\lg k = -4.15$ ,  
 $\therefore k = 7.08 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 。

因为这个反应为一级反应, 所以:

$$\begin{aligned} t &= \frac{2.303}{k} \lg \frac{c_0}{c_0 - x} \\ &= \frac{2.303}{7.08 \times 10^{-5}} \lg \frac{1}{1 - 0.30} \\ &= 5.04 \times 10^3 (\text{h}) = 210(\text{d}) \end{aligned}$$

## 第五节 催化剂对化学反应速率的影响

### 一、催化剂和催化作用

**Catalyst:** 能够改变化学反应速率而本身在反应前后的数量与化学组成都不变的物质

正催化剂：加快反应速率的催化剂

负催化剂：减慢反应速率的催化剂

自动催化作用：某些反应产物可作为反应的催化剂使反应自动加速

均相催化作用：催化剂与反应物处于同一相

非均相催化作用：催化剂与反应物不属于同一相

## 催化作用的特点：

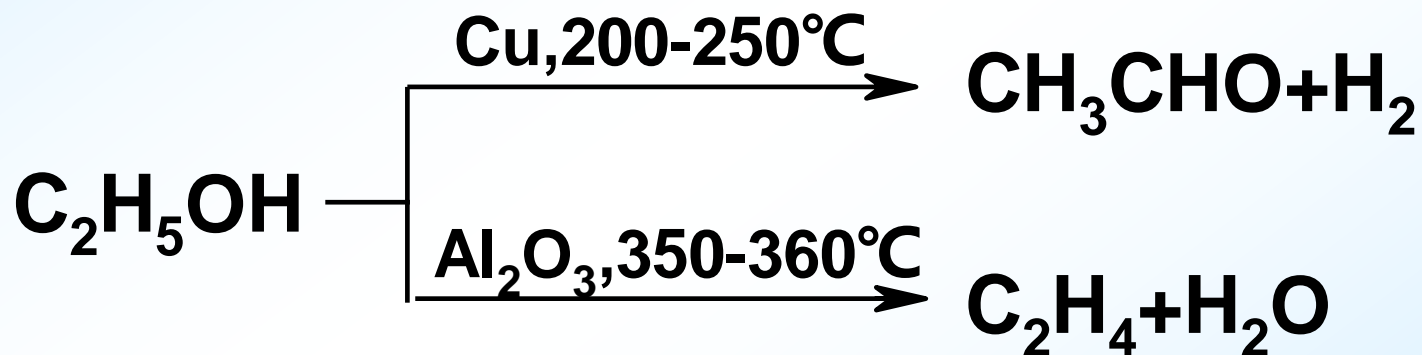
- (1) 催化剂在反应前后其组成和质量都不变（反应前后无化学变化），但物理性质可能变化。
- (2) 催化剂的用量小，但对反应速度影响大。
- (3) 在可逆反应中能催化正反应的催化剂，同样能催化逆反应。



- (4) 催化剂能使平衡快速到达，但不能改变平衡。
- (5) 催化剂只能加快反应速率，不能使不发生反应的物质间起反应。

## (6) 催化剂具有选择性

一种催化剂只能加速一种或少数几种反应；  
同样的反应物，使用不同的催化剂产物不同。

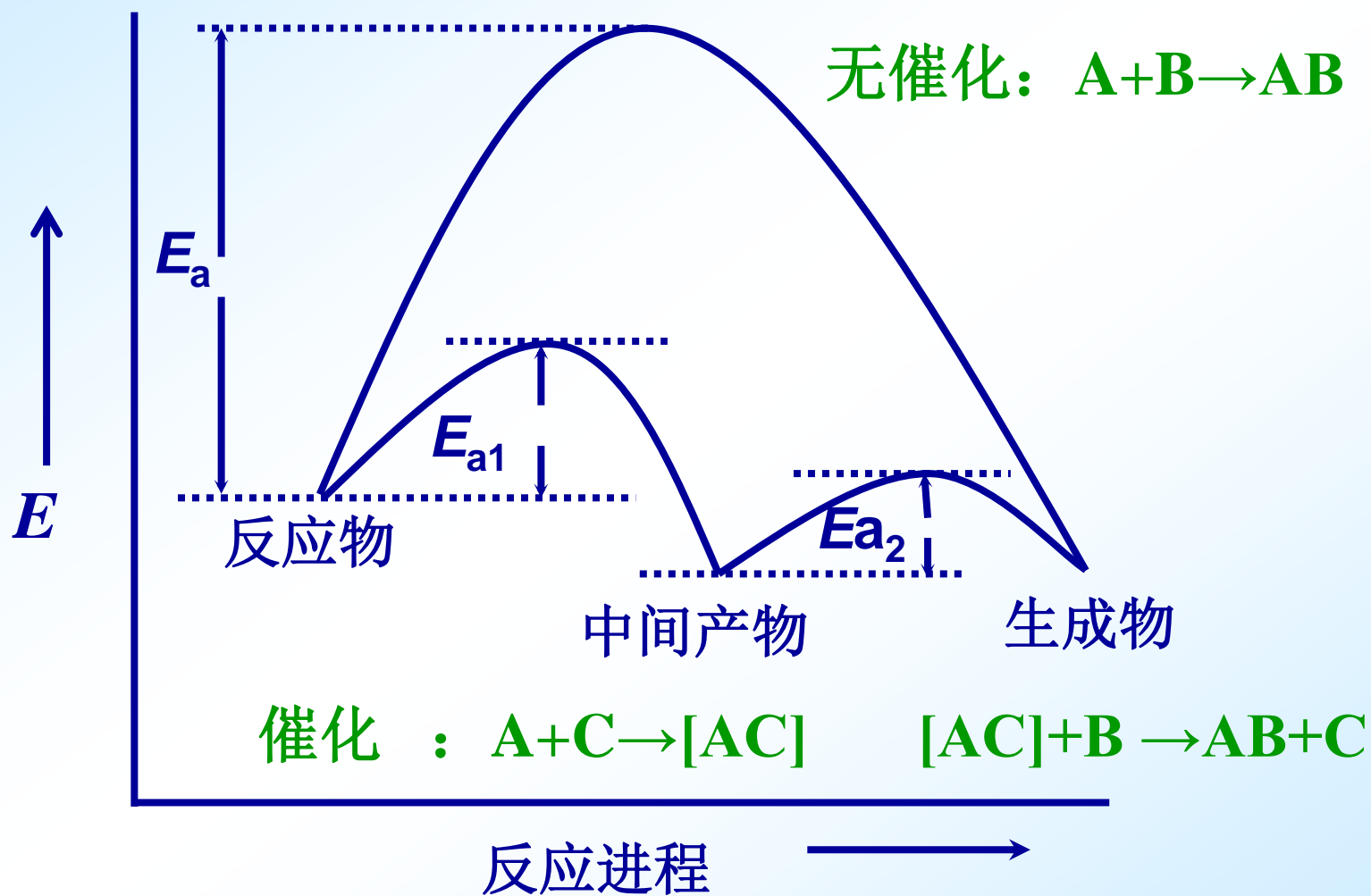


## 二、催化作用理论简介

改变反应途径，降低反应活化能

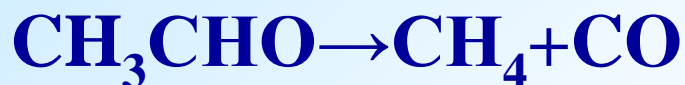
{ 均相催化  
多相催化

# 1. 均相催化理论——中间产物学说



催化作用示意图

例：518°C时，乙醛可按式分解



$$E_1 = 190.4 \text{ kJ/mol}$$

用碘蒸气做催化剂，反应为：



加入催化剂前：  $k_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}$

加入催化剂后：  $k_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}}{A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}} = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} = e^{\frac{190400 - 136000}{8.31(518 + 273)}} = e^{8.27} = 3905$$

## 2. 多相催化理论——活化中心学说

多相催化过程一般可分为五步：

- (1) 反应物向催化剂表面扩散
- (2) 反应物吸附在催化剂表面上
- (3) 在催化剂表面上发生化学反应
- (4) 生成物从催化剂表面上脱吸
- (5) 生成物离开催化剂表面扩散出去



## 活性中心的特点是：

- (1) 活性中心在催化剂表面棱、角及某些突出部位，这些部位不饱和程度高（化合价力有剩余力），有较大的吸附能力。活化中心占据催化剂总表面很小部分。
- (2) 不同催化剂表面上的活性中心的活性大小、分布状况不同。同一种催化剂表面上，可以有不同类型的活性中心。
- (3) 活性中心的性质与催化剂的种类、制备方法有关。

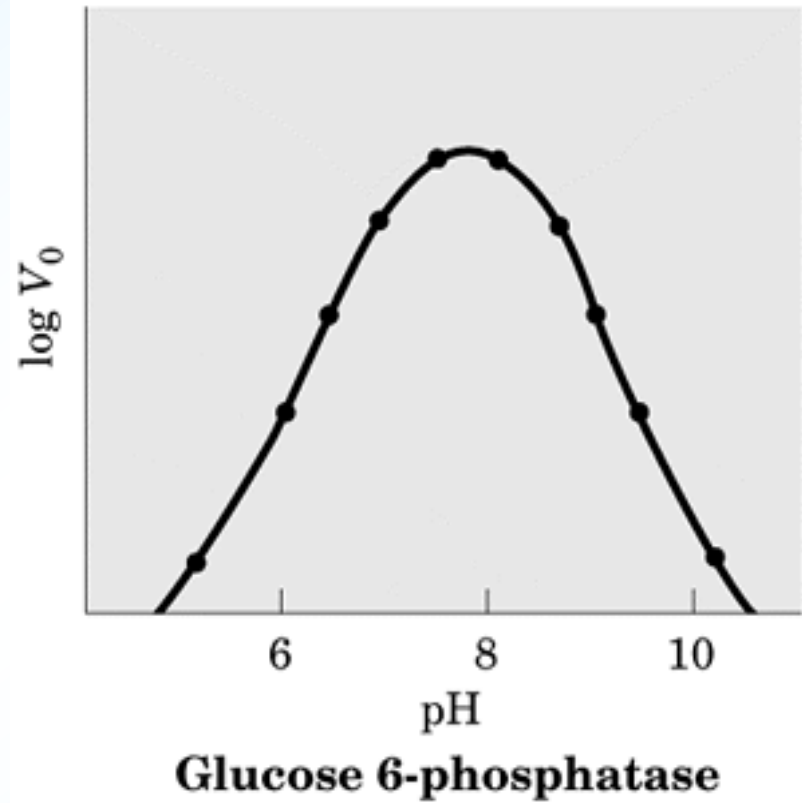
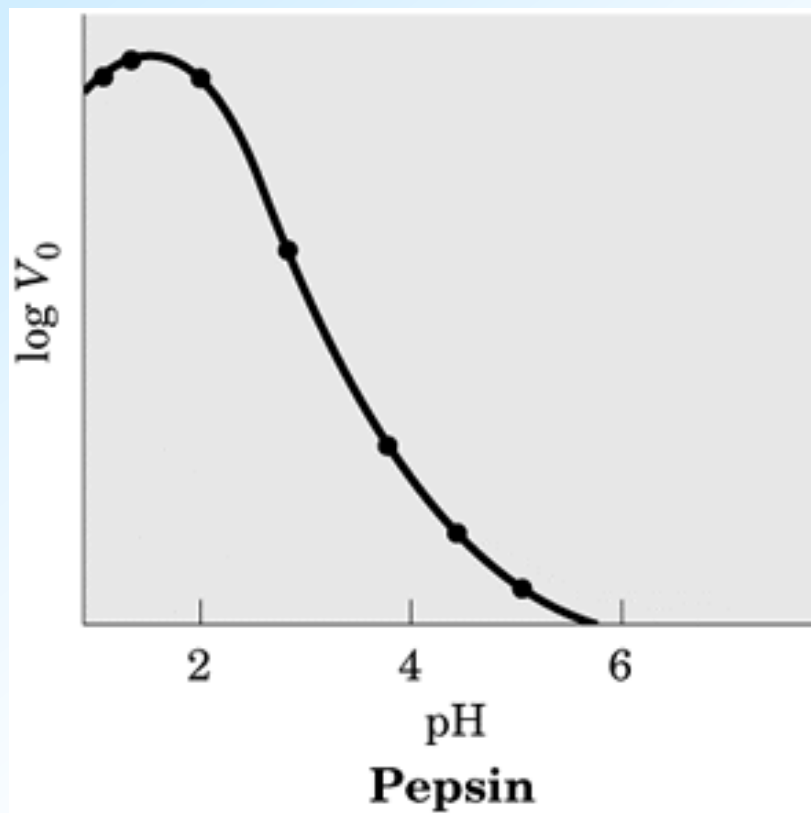
## 固体催化剂的活性的影响因素：

- ① 与催化剂本身的性质有关
- ② 混合催化剂的活性>单独催化剂的活性
- ③ 助催化剂能提高催化剂的活性、选择性、寿命、稳定性等，改善催化剂表面结构，提高催化能力。
- ④ 毒物能使催化剂的催化活性降低或者失去。
- ⑤ 载体是催化剂的分散剂或支持物，目的在于提高分散度，增加活性。载体一般为不活泼的多孔物质，如硅藻土、氧化铝、硅胶等。

**酶(enzyme): 生物体产生的一种具有催化能力的蛋白质或RNA**

**酶催化的特点:**

- (1) 高催化效率**
- (2) 高选择性**
- (3) 一定的温度和pH范围**



酶的作用受pH值影响