

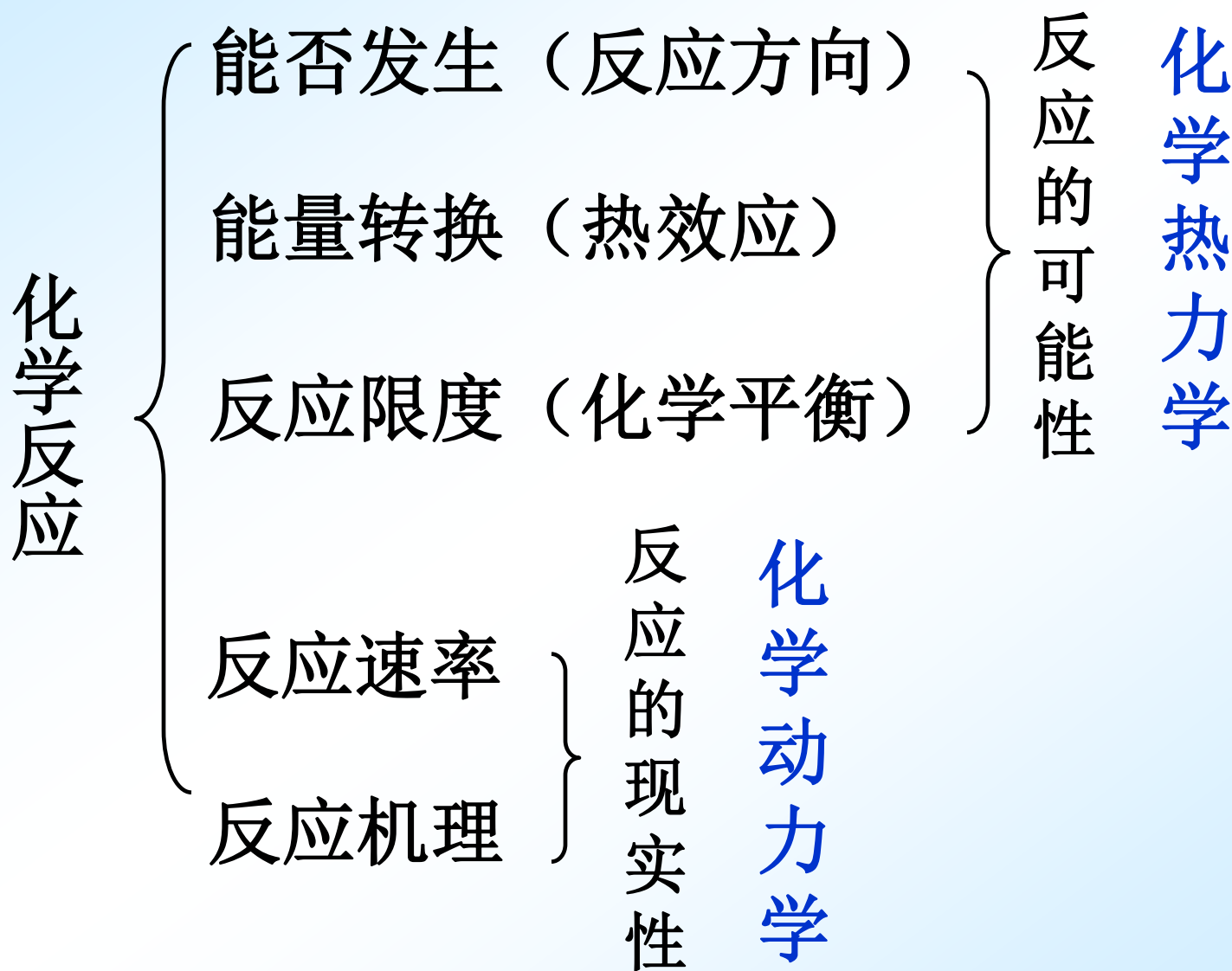
Chapter 7 Chemical Kinetics

了解反应速率理论、范特荷甫规则、催化剂对反应速度的影响等。

熟悉化学反应速率表示法、基元反应和复合反应。

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。

化学反应研究目标:



第一节 化学反应速率的表示方法

一、以各物质浓度随时间的变化定义的反应速率

反应速率 (rate of chemical reaction) :

单位时间内反应物浓度减少的量或生成物浓度增加的量。单位： **$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$** （时间单位可用s, min, h, d, y等）

(一) 平均速率

对任一化学反应：



$$\bar{v}_{\text{A}} = - \frac{c_{\text{A}2} - c_{\text{A}1}}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta c_{\text{A}}}{\Delta t}$$

$$\bar{v}_{\text{G}} = \frac{c_{\text{G}2} - c_{\text{G}1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c_{\text{G}}}{\Delta t}$$

例：对于反应： $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ，反应开始前 N_2O_5 浓度为 2.10mol/L ， 100s 后 N_2O_5 浓度为 1.95mol/L ， NO_2 浓度为 0.30mol/L ，则平均反应速率：

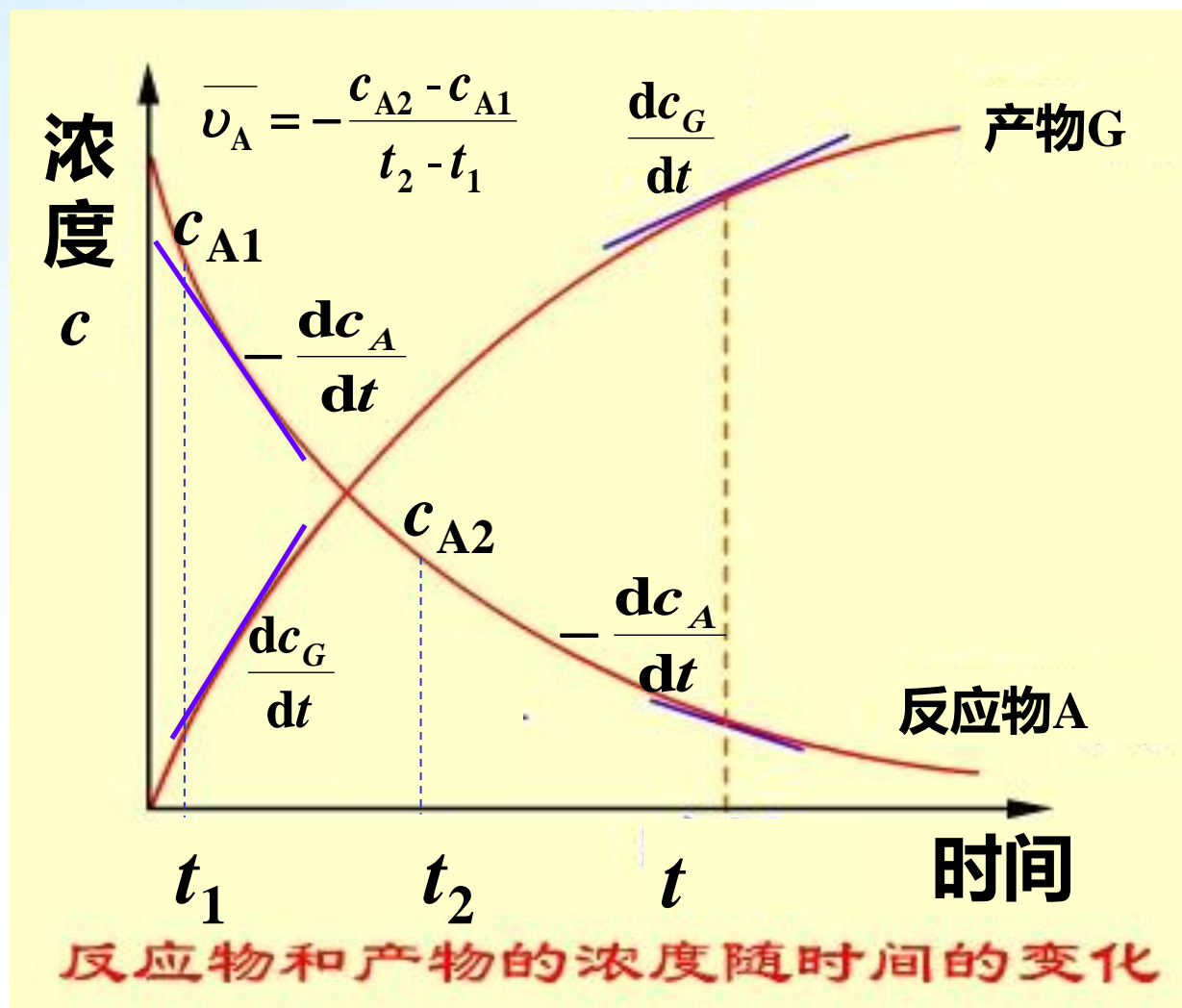
$$\bar{v}_{\text{N}_2\text{O}_5} = -\frac{1.95-2.10}{100} = 1.5 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\bar{v}_{\text{NO}_2} = \frac{0.30-0}{100} = 3.0 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

(二) 瞬时速率

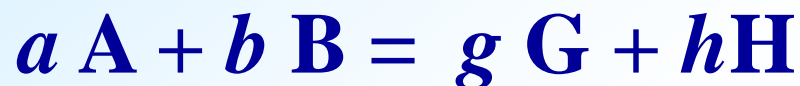
$$v_A = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = -\frac{dc_A}{dt}$$

$$v_G = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c_G}{\Delta t} = \frac{dc_G}{dt}$$



速率随反应进度而变

不同物质浓度变化表示的反应速率间的关系：



$$v_{\text{A}} = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt} \quad v_{\text{B}} = -\frac{dc_{\text{B}}}{dt} \quad v_{\text{G}} = \frac{dc_{\text{G}}}{dt} \quad v_{\text{H}} = \frac{dc_{\text{H}}}{dt}$$

$$(-dc_{\text{A}}) : (-dc_{\text{B}}) : dc_{\text{G}} : dc_{\text{H}} = a : b : g : h$$

$$-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} : -\frac{dc_{\text{B}}}{dt} : \frac{dc_{\text{G}}}{dt} : \frac{dc_{\text{H}}}{dt} = a : b : g : h$$

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

$$\frac{v_{\text{A}}}{a} = \frac{v_{\text{B}}}{b} = \frac{v_{\text{G}}}{g} = \frac{v_{\text{H}}}{h}$$

注：

- ① 同一时刻，同一反应体系中用不同物质浓度变化表示反应速率时，数值可能不同，但意义相同。
- ② 用不同物质浓度变化表示反应速率时，数值比等于反应方程式中对应的系数比。

二、以反应进度定义的反应速率

$$\xi = \frac{n_{\text{M}}(\xi) - n_{\text{M}}(0)}{\nu_{\text{M}}}$$

反应速率:

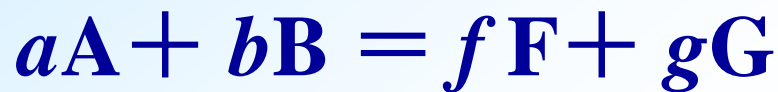
单位体积内反应进度随时间的变化率

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

而
$$d\xi = \frac{dn_{\text{M}}}{\nu_{\text{M}}}$$

$$\therefore v = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{M}}/\nu_{\text{M}}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{M}}}{\nu_{\text{M}} dt} = \frac{1}{\nu_{\text{M}}} \frac{dc_{\text{M}}}{dt}$$

对于化学反应:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dc_F}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dc_G}{dt}$$

- ◆ 对于给定反应式的反应，其任一时刻的反应速率，其数值只有一个，与选用哪种物质表示无关。
- ◆ 同一反应，用不同方程式表示时，速率的数值不同，与化学反应的计量方程式的书写有关。

第二节 化学反应速率理论简介

一、碰撞理论与活化能

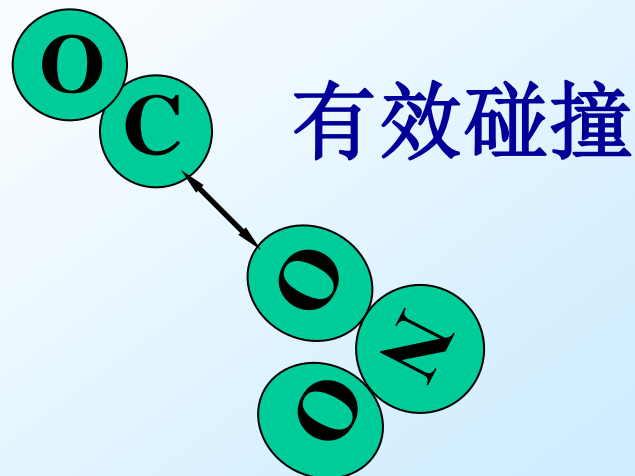
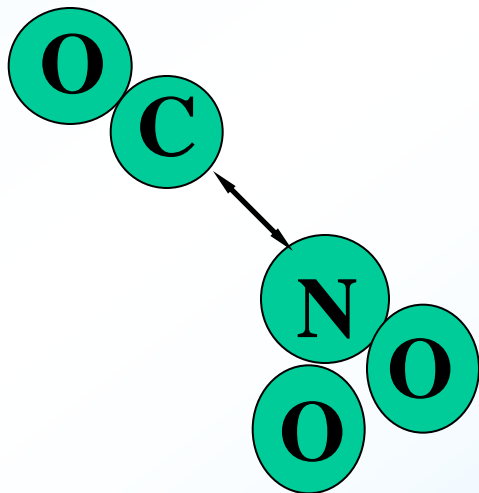
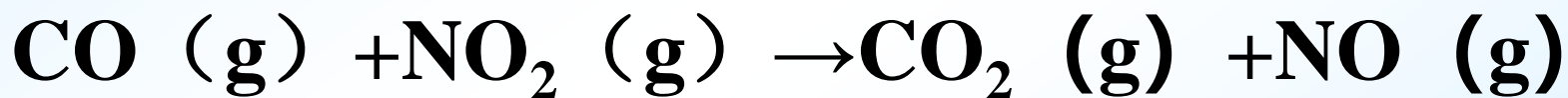
碰撞理论要点：

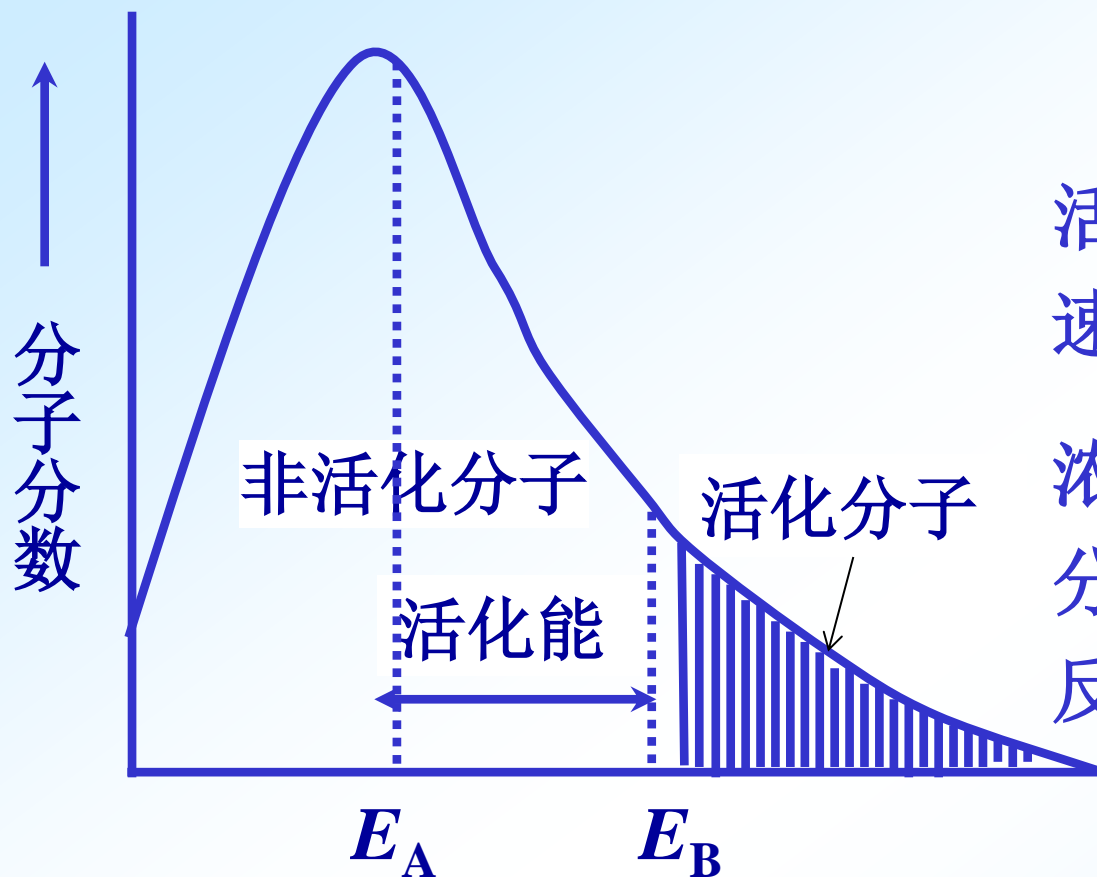
- ① 反应物分子相互**接触或碰撞**是化学反应进行的必要条件；
- ② 碰撞 $\left\{ \begin{array}{l} \text{有效碰撞：能引起化学反应的碰撞} \\ \text{弹性碰撞：不能发生反应的碰撞} \end{array} \right.$
- ③ 单位时间、单位体积内发生的**有效碰撞次数**可表示化学反应的速率。

反应物分子必须具备两个条件，才能发生有效碰撞：

(1) 反应物分子有足够的能量

(2) 反应物分子要定向碰撞，碰撞到反应部位上，才能发生反应。





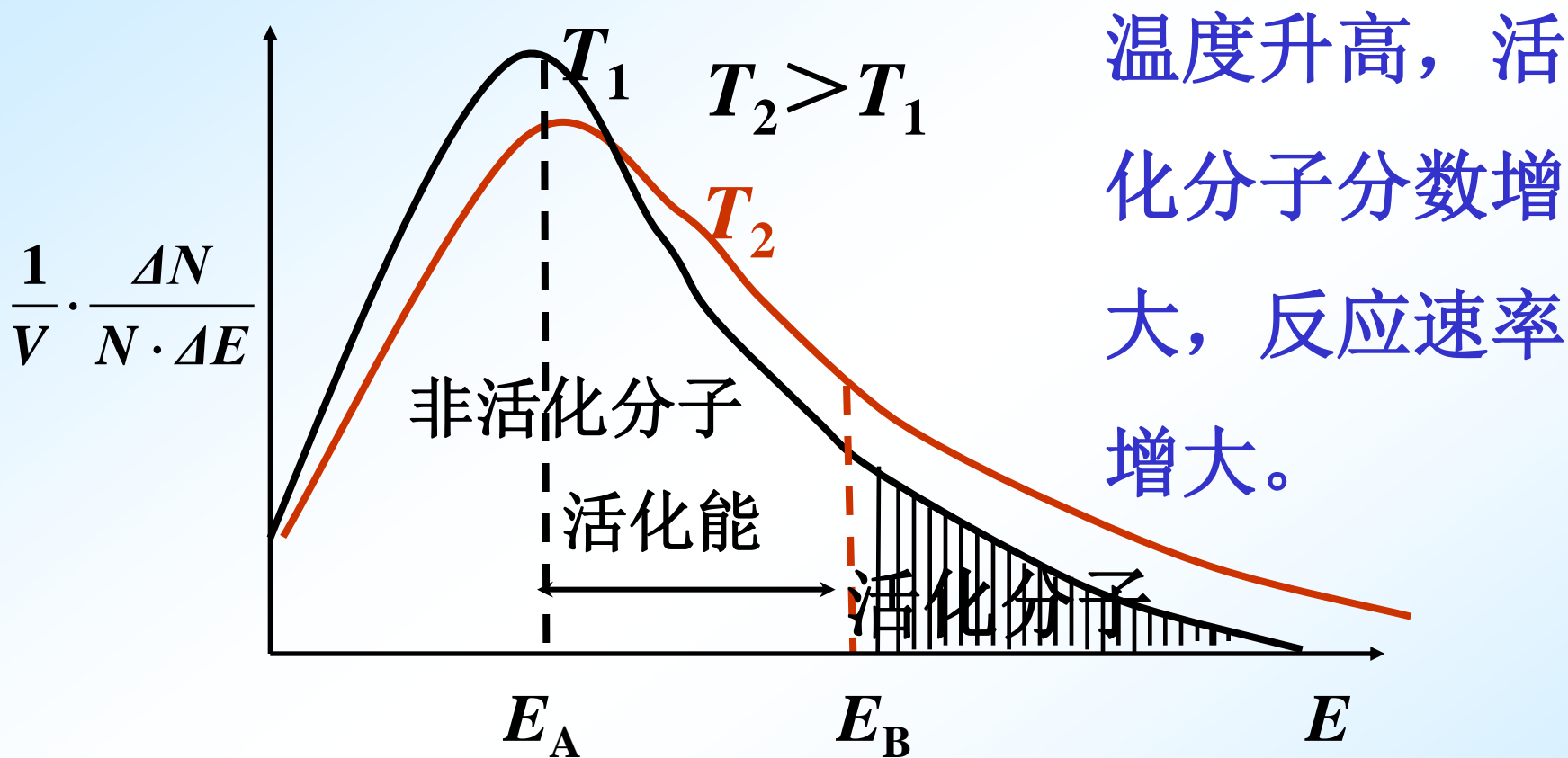
活化能越小，反应
速率越大

浓度增大，活化分子
分数不变但总数增大，
反应速率增大

分子具有的能量 \longrightarrow

活化分子：具有较高能量、能发生有效碰撞的分子

活化能：活化分子具有的最低能量与分子平均能量之差， $E_a = E_B - E_A$



温度对反应速率的影响

二、过渡状态理论

理论要点： 化学反应是在碰撞中先形成一种**活化配合物**过渡状态，然后该活化配合物分解为产物。（活化配合物理论）

简单反应模式：



反应物

活化配合物

生成物



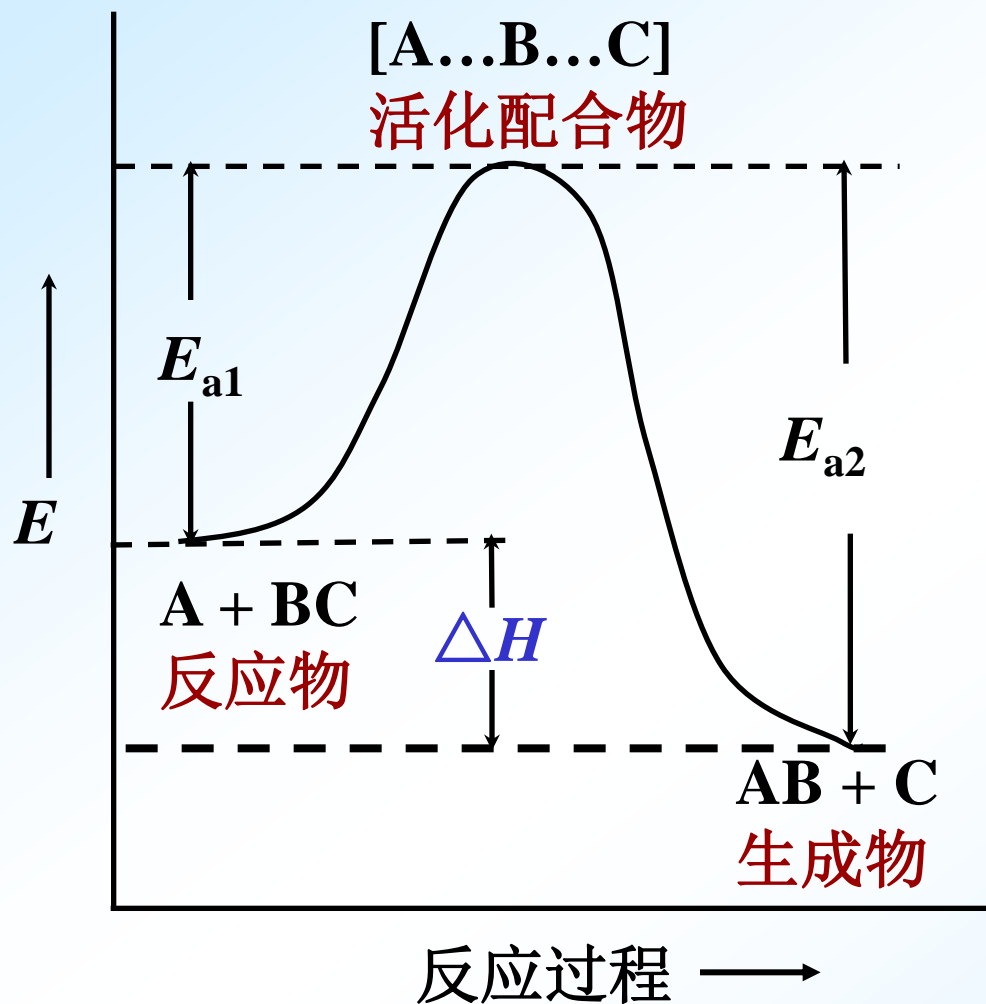
形成产物



形成反应物

慢步骤
速控步骤

化学反应能量变化情况



◆活化反应物分子才能形成活化配合物；

◆活化能(E_a): 活化配合物与反应物分子平均能量之差。

◆反应焓变:

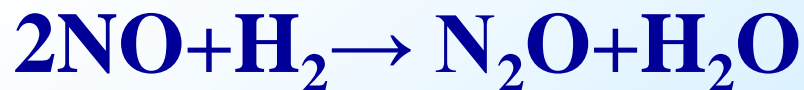
$$\Delta H = E_{a1} - E_{a2}$$

第三节 浓度对化学反应速率的影响

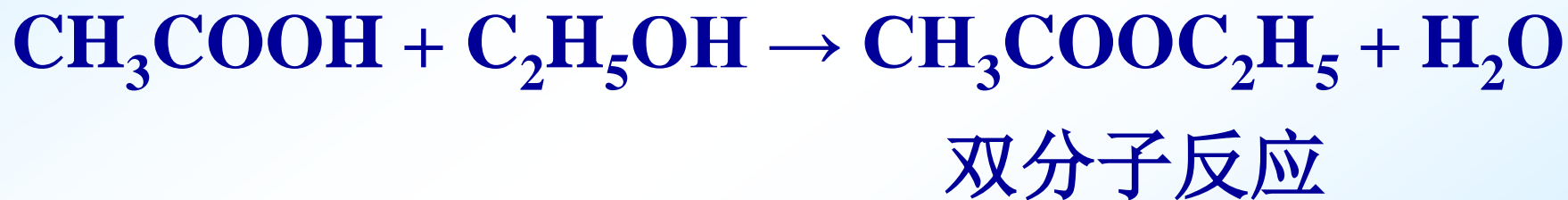
一、基元反应和复合反应

基元反应（**elementary reaction**）：

由反应物微粒（分子、原子、离子、自由基）在碰撞时一步直接生成产物的反应。



反应分子数：在基元反应中，发生反应时所需的
最少分子（离子、原子或自由基）数



反应分子数只能是正整数，根据反应机理确定。

复合反应： 由若干个基元反应生成产物的反应，
又称非元反应。

例： $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (复合反应)

① $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ (慢) 基元反应

② $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (快) 基元反应

①+②得总反应

$\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ (复合反应)

① $\text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{I}(\text{g})$ (快) 基元反应

② $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{I}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ (慢) 基元反应

是否基元反应由反应机制研究确定

二、速率方程

(一) 基元反应的速率方程

质量作用定律(low of mass action):

当温度不变时，基元反应的速率正比于各反应物浓度幂的乘积。各浓度幂中的指数等于基元反应方程式中各相应反应物的化学计量数。

例如: $a A + b B + \dots = g G + h H + \dots$

反应速率方程: $v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b$

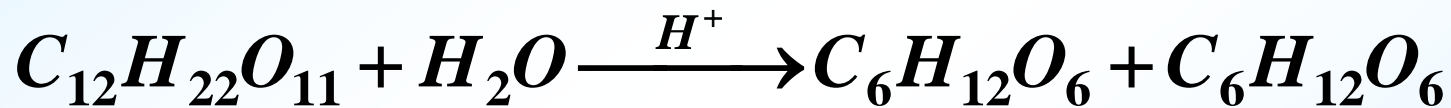
式中 k 为速率常数 $k = \frac{v}{c_A^a c_B^b}$

- ① k 值的大小与反应的种类有关，不同的反应其 k 值不同
- ② k 值的大小和 T 有关，和浓度无关。同一个反应在不同的温度下， k 值不同； T 不变，不管浓度如何变化， k 不变。
- ③ 用不同物质浓度变化表示速率时， k 值不同
- ④ k 的单位与浓度和时间有关
 k 的单位为 $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{1-n}\cdot\text{s}^{-1}$ ， $n=a+b+\dots$
- ⑤ 不同类型的反应， k 的单位不同。

应用质量作用定律时应注意的问题：

① 质量作用定律只适用于一步完成的基元反应。

② 若稀溶液中溶剂参与反应，速率方程式中不必指出溶剂的浓度。



$$v = k \cdot c(C_{12}H_{22}O_{11})$$

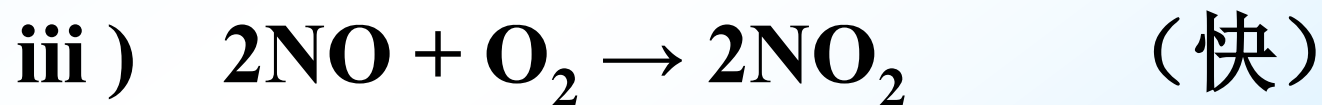
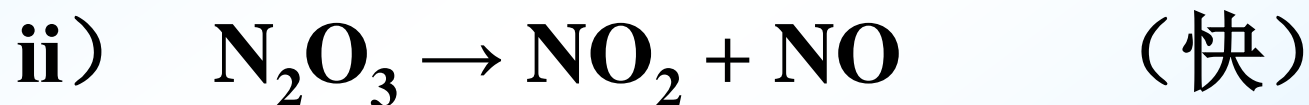
③ 气体反应物可用气体分压代替浓度

④ 对于反应物中有纯固体或纯液体参加的反应，其反应速率与纯固体或纯液体的量无关。



(二) 复合反应的速率方程

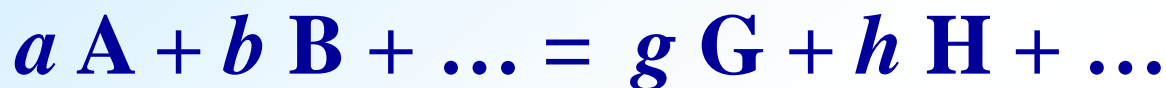
例： N_2O_5 的分解反应



$$v = k \cdot c(\text{N}_2\text{O}_5)$$

复合反应的速率方程通过实验来确定

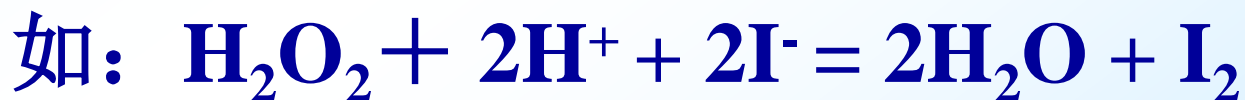
任一反应：



$$v = k \cdot c_{\text{A}}^{\alpha} \cdot c_{\text{B}}^{\beta} \dots$$

反应级数：反应速率方程式中各反应物浓度幂之和（指数之和）

该反应总级数为 $\alpha + \beta$ 级，对A来说为 α 级反应，该反应对B来说为 β 级反应

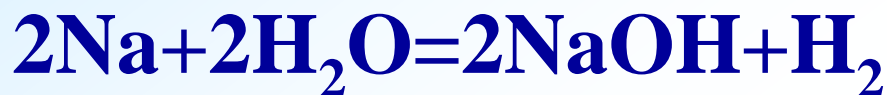


实验测得： $v = k c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{I}^-)$ 为二级反应



$$v = kc^{3/2}(\text{CH}_3\text{CHO})$$

为3/2级反应



$$v = k$$

为零级反应



$$v = kc^2(\text{NO})c(\text{O}_2)$$

对NO是二级反应, 对O₂是一级反应, 总的反应级数为三级

反应级数根据实验确定

关于反应分子数与反应级数的说明

- ◆基元反应的反应级数通常等于反应物前计量系数和（反应分子数），例外：



- ◆复合反应的反应级数不一定等于反应物前计量系数和。
- ◆反应分子数针对基元反应而言，只能是正整数；反应级数对所有反应而言，可为正数、负数、整数、分数或零。

四、简单级数的反应速率方程

(一) 一级反应 (first order reaction)

反应速率与反应物浓度的一次方成正比

速率方程为:
$$v = -\frac{dc}{dt} = kc$$

因此 $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$ (1)

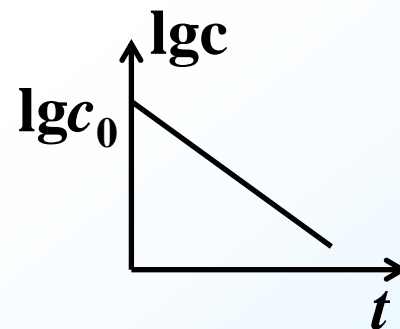
$$c = c_0 e^{-kt} \quad (2)$$

$$\lg c = -\frac{kt}{2.303} + \lg c_0 \quad (3)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{c_0}{c} \quad (4)$$

半衰期(half life): 当反应物浓度由 c_0 变为 $1/2c_0$ 所需的时间, $t_{1/2}$

一级反应 $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$



一级反应的特征:

1. $\ln c = -kt + \ln c_0$ $\lg c = -\frac{kt}{2.303} + \lg c_0$

$\therefore \ln c$ 、 $\lg c$ 对 t 作图得直线, 直线的斜率分别为 $-k$ 、 $-\frac{k}{2.303}$, 截距分别为 $\ln c_0$ 、 $\lg c_0$, 利用斜率可求出速率常数 k 。

2. k 的单位为 t^{-1} ，如 s^{-1} 等，说明 k 与浓度单位无关。

3. 在相同的时间间隔内，反应物浓度变化的分数相同。

4. 一级反应 $t_{1/2}$ 只与 k 有关，与反应物的起始浓度无关，当 T 一定时， $t_{1/2}$ 是个常数。

半衰期可以作为判断一级反应的一个依据

例：某药物溶液每1 mL含500 μ g，400d后降为每1 mL含300 μ g。若其分解反应为一级反应，求该药物分解10%所需时间。

解：

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{c_0}{c} = \frac{2.303}{400} \lg \frac{500}{300} = 1.28 \times 10^{-3} (\text{d}^{-1})$$

分解10%所需的时间：

$$t_{0.9} = \frac{2.303}{1.28 \times 10^{-3}} \lg \frac{500}{450} = \frac{0.1054}{1.28 \times 10^{-3}} = 82(\text{d})$$

例： 某药物分解30%即失效。药物初始浓度为 $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，在室温下放置20个月后浓度降为 $4.2\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。设此药物分解为一级反应，问标签上注明使用的有效期是多少？

解：

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{c_0}{c} = \frac{2.303}{20} \lg \frac{5.0}{4.2} = 8.72 \times 10^{-3} (\text{月}^{-1})$$

$$\begin{aligned} t &= \frac{2.303}{k} \lg \frac{c_0}{c_0 - x} \\ &= \frac{2.303}{0.00872} \lg \frac{5.0}{5.0 - 5.0 \times 30\%} = 41 (\text{月}) \end{aligned}$$

例：H₂O₂分解是一级反应， $k=0.0410\text{分}^{-1}$ 。问：① 若H₂O₂的初始浓度为0.5000mol/L，10min时，浓度是多少？② H₂O₂浓度由0.5000mol/L降至0.1000mol/L，需要多少时间？③ 求 $t_{1/2}$ 。

解：① $c = c_0 e^{-kt}$

$$= 0.5000 \times e^{-0.0410 \times 10}$$

$$= 0.3318(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\begin{aligned}\lg c &= -\frac{kt}{2.303} + \lg c_0 \\ &= -\frac{0.0410 \times 10}{2.303} + \lg 0.5000 \\ &= -0.1780 - 0.3010 \\ &= -0.4790 = \bar{1}.5210 \\ \therefore c &= 0.3318 \text{mol/L}\end{aligned}$$

②

$$\begin{aligned}t &= \frac{2.303}{k} \lg \frac{c_0}{c} \\&= \frac{2.303}{0.0410} \lg \frac{0.5000}{0.1000} \\&= 56.1 \times 0.6990 \\&= 39.2(\text{分})\end{aligned}$$

③

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.0410} = 16.9(\text{分})$$

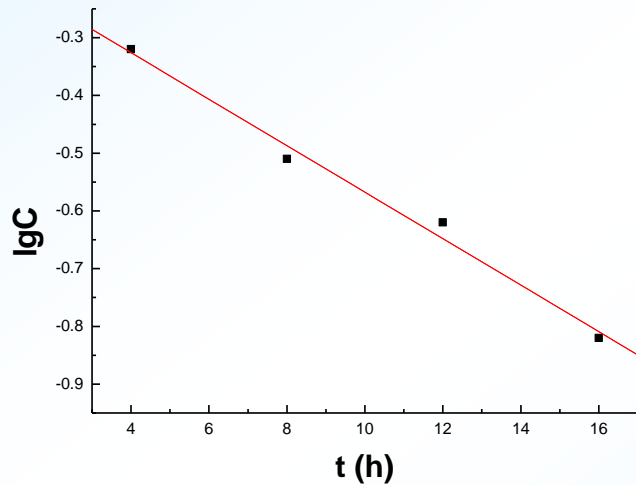
例：药物进入人体后，一方面在血液中与体液建立平衡，另一方面由肾排出。达平衡时，药物由血液至肾的速率可用一级反应速率方程表示。如在人体中注射0.5g四环素，然后在不同时间测其在血液中的浓度，得到下列数据：

$t(\text{h})$	4	8	12	16
$c(\text{mg}/100\text{ml血})$	0.48	0.31	0.24	0.15
$\lg c$	-0.32	-0.51	-0.62	-0.82

求：① 四环素在血中的半衰期；②为使血中药物浓度不低于0.37mg/100ml血，需几时注射第二次？

解：① $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ ，通过作图求出 k ，再求 $t_{1/2}$ 。

作lgC-t图，可知直线斜率为-0.0378，而我们已知，直线斜率为 $-\frac{k}{2.303}$



$$\therefore \frac{k}{2.303} = 0.0378$$

$$k = 0.087 \text{ h}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{0.087} \approx 8(h)$$

② 先求初始浓度，由于 $t_{1/2}=8\text{h}$ ，而8h时药物的浓度为 $0.31\text{mg}/100\text{ml}$ 血，
所以 $c_0=0.62\text{mg}/100\text{ml}$ 血。因此：

$$t = \frac{2.303}{k} \lg \frac{c_0}{c} = \frac{2.303}{0.087} \lg \frac{0.62}{0.37} \approx 6(h)$$