

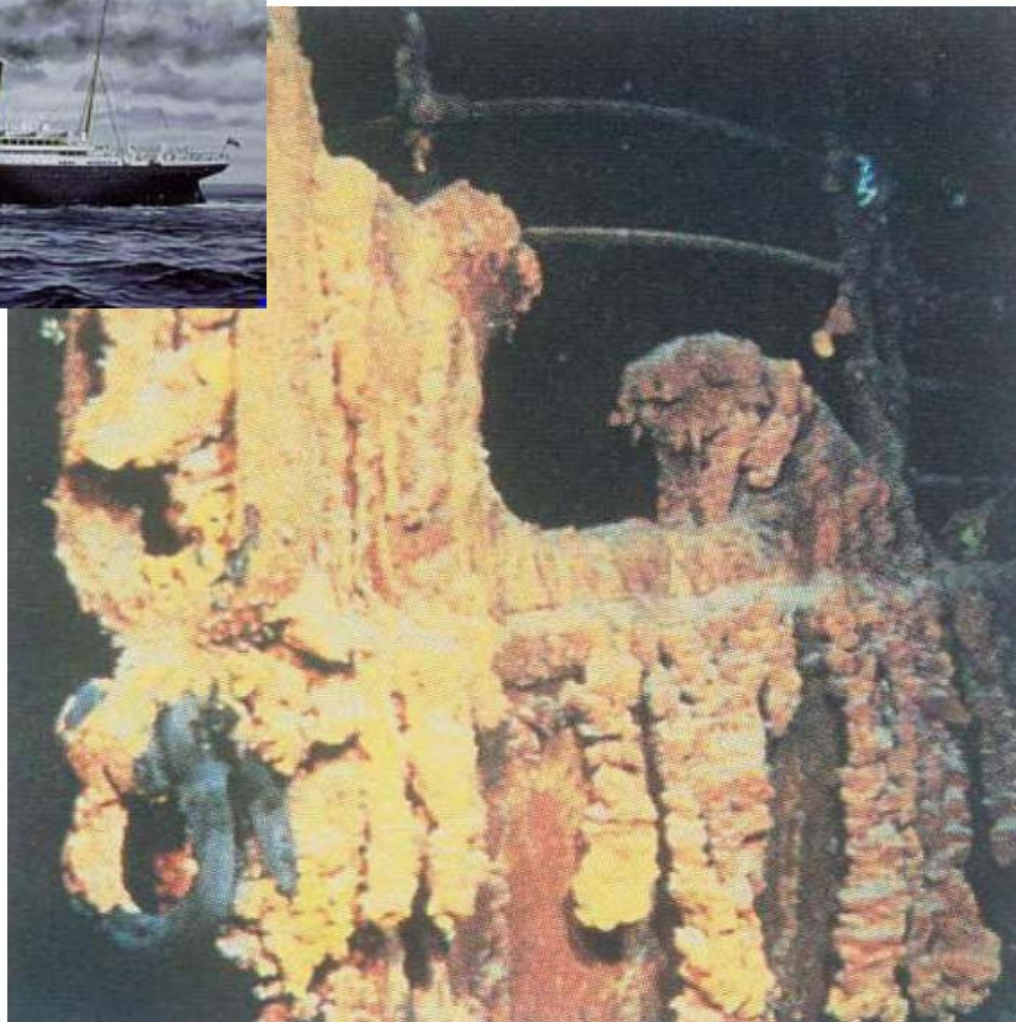
各种化学反应



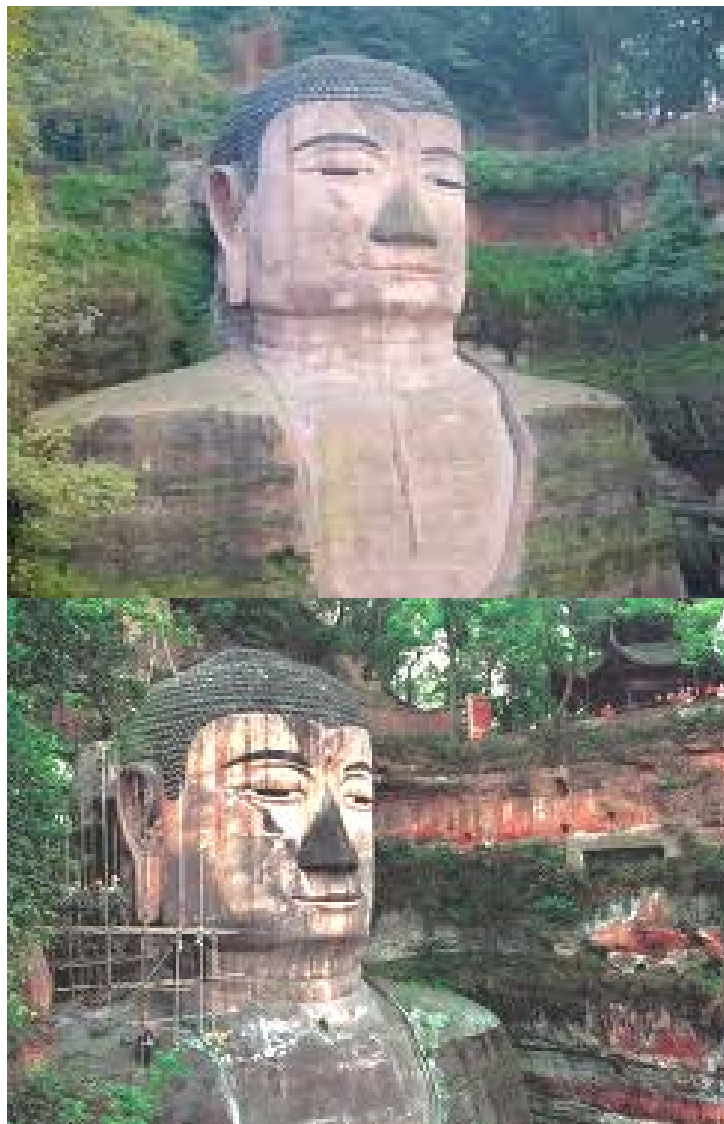
瞬间完成的炸药爆炸反应



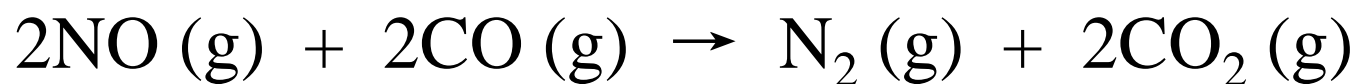
大西洋底泰坦尼克号 船首的腐蚀过程



岩石的风化



NO, CO



$$\Delta_r G_m^\theta = -668 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

该反应限度很大，但反应速率极慢，不能付诸实用。研制该反应的催化剂是人们感兴趣的课题

对于合成氨反应



$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = -33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



化学热力学判断常温常压下反应能进行，且转化率很高，但实际反应速率太慢，毫无工业价值

化学平衡和**反应速率**是化学反应问题的两大不可分割的方面，均十分重要

➤ 化学反应动力学的任务：

1) 化学反应的速率问题

2) 化学反应的机理问题



Ahmed Zewail (Caltech, USA)
1999 年诺贝尔化学奖获得者

研究成果：利用**飞秒** (10^{-15} s)
光谱研究化学反应的过渡态



Receiving the award from the king.
Stockholm, December 10, 1999

第八章 化学反应动力学

8.1 化学反应速率的表示方法

8.2 化学反应理论

8.3 化学反应历程

8.4 化学反应速率的影响因素

8.1 化学反应速率的表示方法

➤ 平均速率

以反应 $A \rightarrow B$ 为例：某一段时间内的**平均速率**

$$\bar{v} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{\Delta C_B}{\Delta t}$$

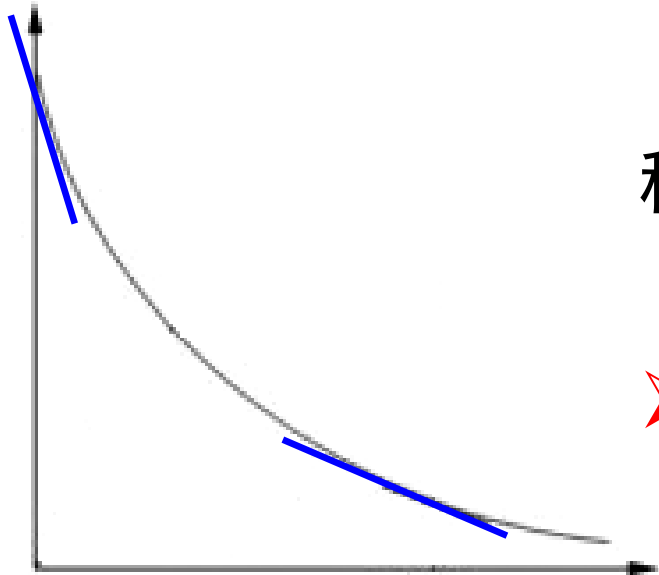
反应物 A 消耗的速率等于产物 B 生成的速率，
但符号相反

➤ 瞬时速率

当 $\Delta t \rightarrow 0$ 时的反应速率称为**瞬时速率**，也可表示为微分式

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt}$$

浓度 c



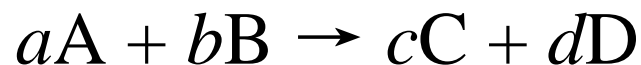
反应物浓度随时间的变化

➤ 起始速率

当 $t = 0$ 时，反应的**瞬时速率**称**起始速率**

➤ 反应速率的通式

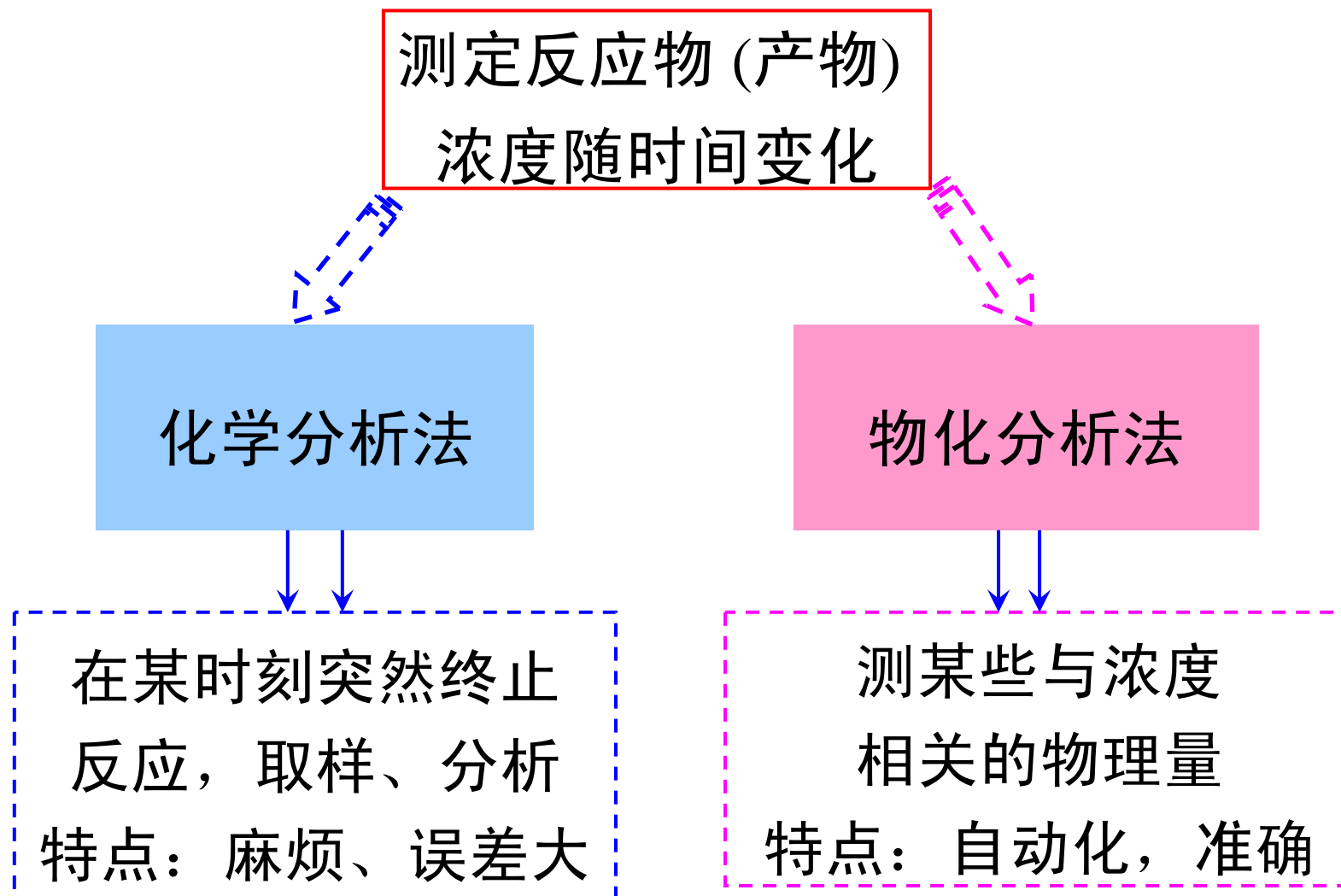
对一般反应：



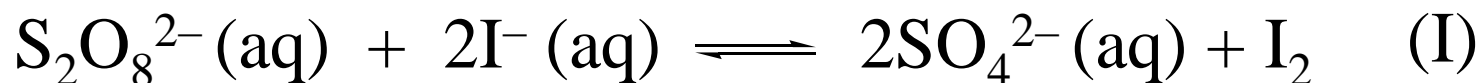
该反应的**平均速率表达式**：

$$\bar{v} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta c_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta c_C}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta c_D}{\Delta t}$$

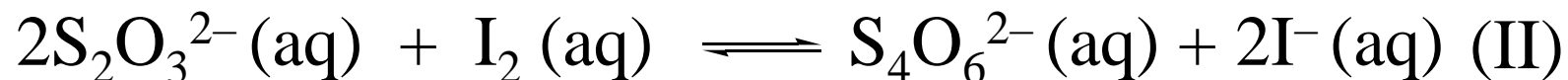
反应速率的实验测定



大化实验：反应速率的测定



$$\nu = -\frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{\Delta t}$$



反应系统中加入一定体积已知浓度的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 溶液，并加入数滴淀粉指示剂。当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 耗尽，反应系统显示蓝色

$$\therefore \nu = -\frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{\Delta t} = -\frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2\Delta t}$$

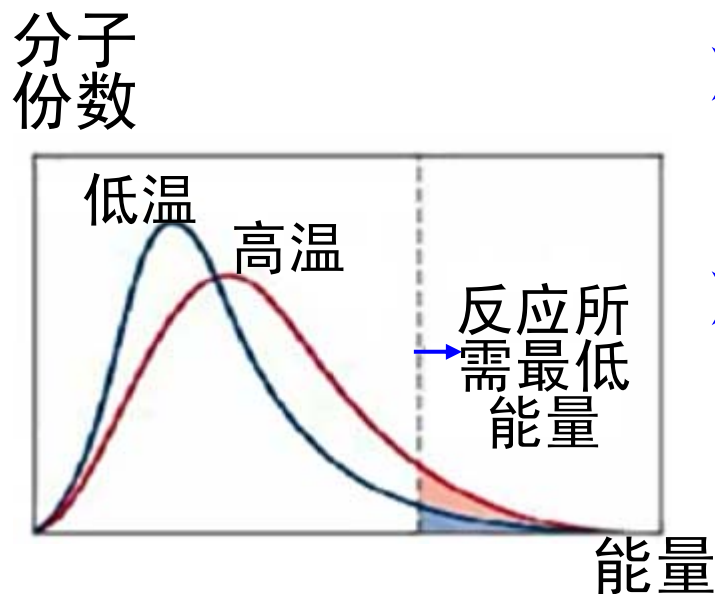
8.2 化学反应理论

1. 碰撞理论

德国化学家M. Trantz 和英国化学家W.C.M. Lewis 分别独立根据**气体分子运动论**提出化学反应动力学的分子**碰撞理论**

碰撞理论**要点**:

- 单位时间，分子间**有效碰撞**次数与反应速率成正比
- 若碰撞分子的动能达到发生反应所需最低能量，称**有效碰撞**：能发生反应的碰撞，其余是无效碰撞



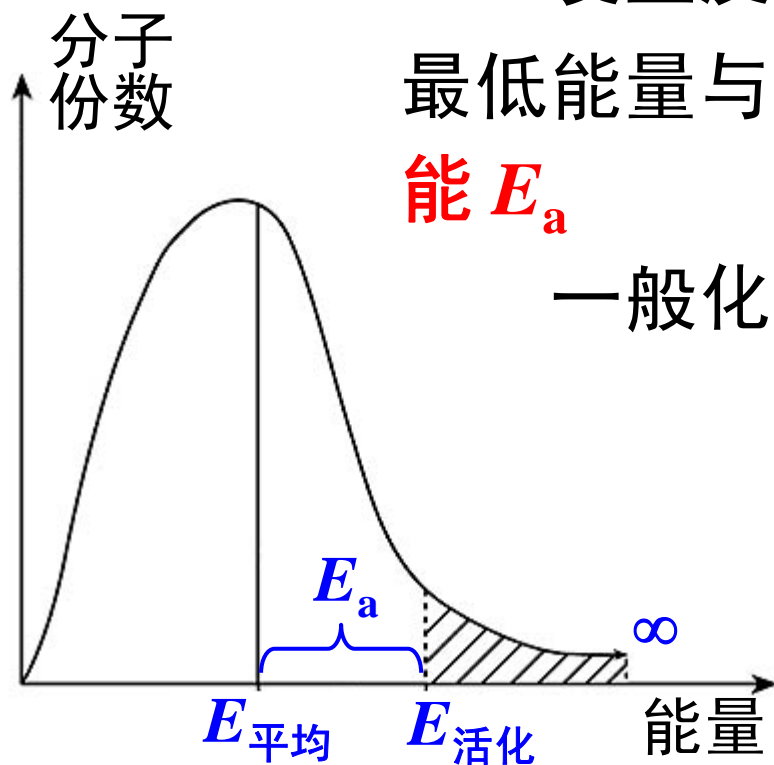
活化能

发生反应所需最小能量，即活化分子的最低能量与一般分子的平均能量差，称**活化能** E_a

一般化学反应 E_a : $42 \sim 420 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

作用

- 克服分子靠近时电子云间的强烈排斥；
- 仅能量高的分子碰撞，才能将动能转化成内部势能，破坏旧键，形成新键



等温下分子能量分布曲线

$$E_a = E_{\text{活化}} - E_{\text{平均}}$$

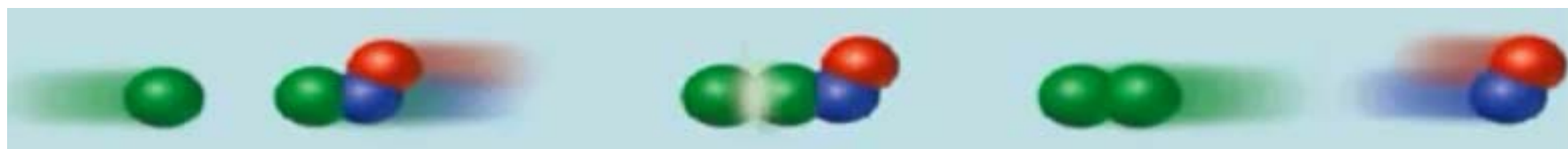
➤ 方位因子

除碰撞几率外，分子碰撞的方位也很重要，所以碰撞理论又引入了**方位因子**的概念

碰撞前

碰撞

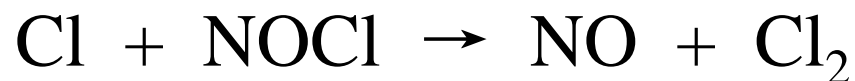
碰撞后



有效碰撞



无效碰撞

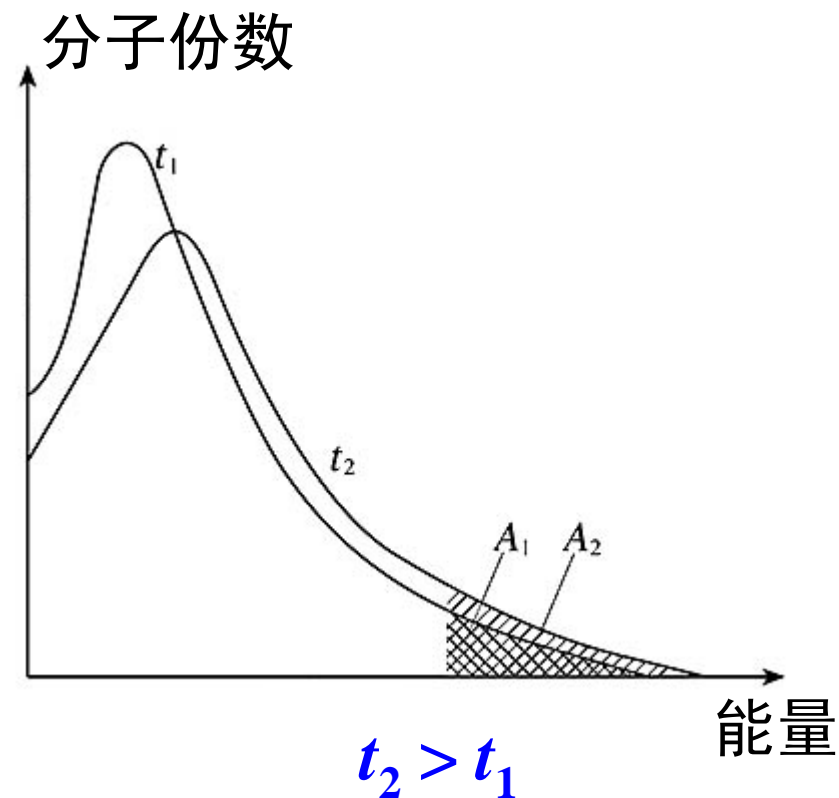


影响有效碰撞的条件

温度

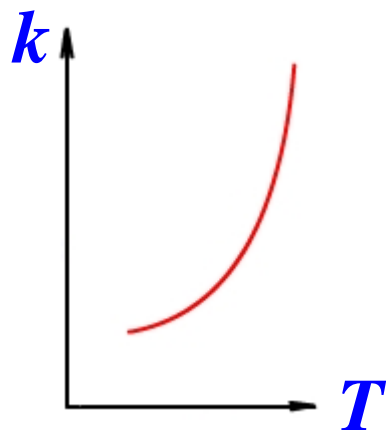
温度 \uparrow ，反应分子运动速率 \uparrow

- 反应分子单位时间内碰撞次数 \uparrow ；
- 反应分子能量增加，活化分子百分数增大

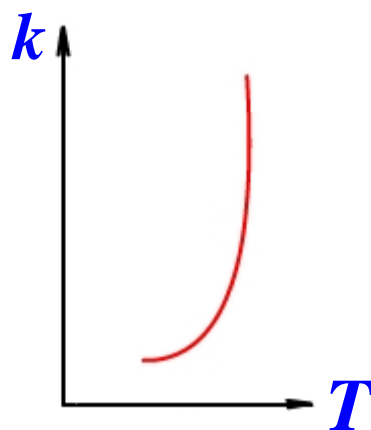


不同温度分子能量分布曲线

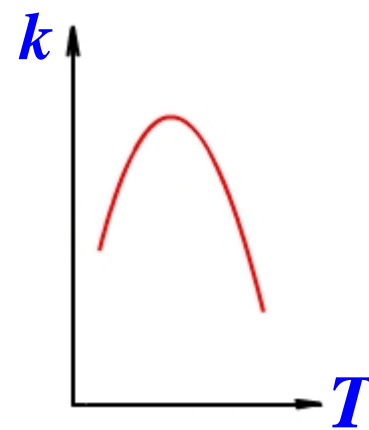
温度对速率影响的特例



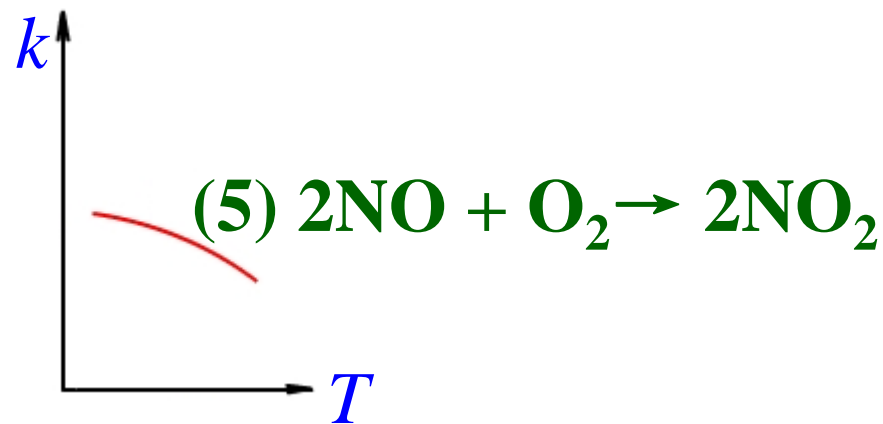
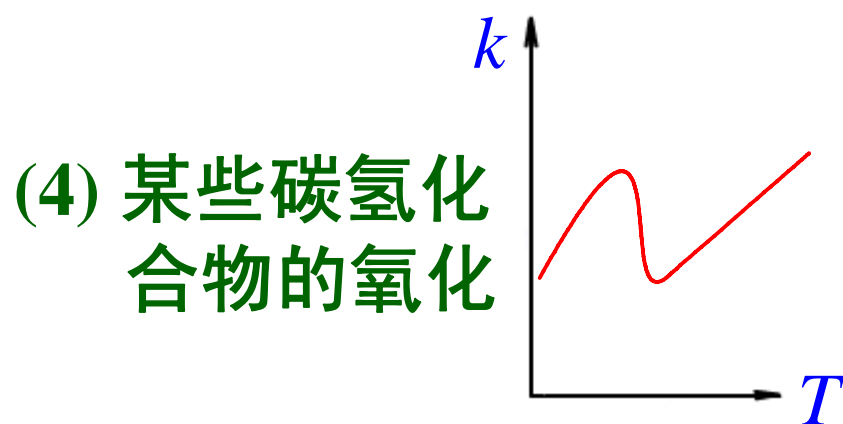
(1) 一般反应



(2) 爆炸反应



(3) 酶反应



反应速率常数随温度变化的类型

影响有效碰撞的条件

浓度

增大反应物浓度 → 单位体积内活化分子数增多
→ 单位时间内有效碰撞次数增多 → 反应速率增大

压强

对于有气体参加的反应，其他条件不变：
增加压强 → 气体的体积减小 → 浓度增大 →
分子间的有效碰撞机会增多 → 反应速率增大

碰撞理论的优缺点

优点

- 对经验公式进行了理论证明，阐明了速率常数的物理意义
- 简单直观，解释了浓度、温度、压强等对反应速率的影响

缺点

- 对简单的气体双原子分子反应解释成功，难以解释结构复杂的分子间反应

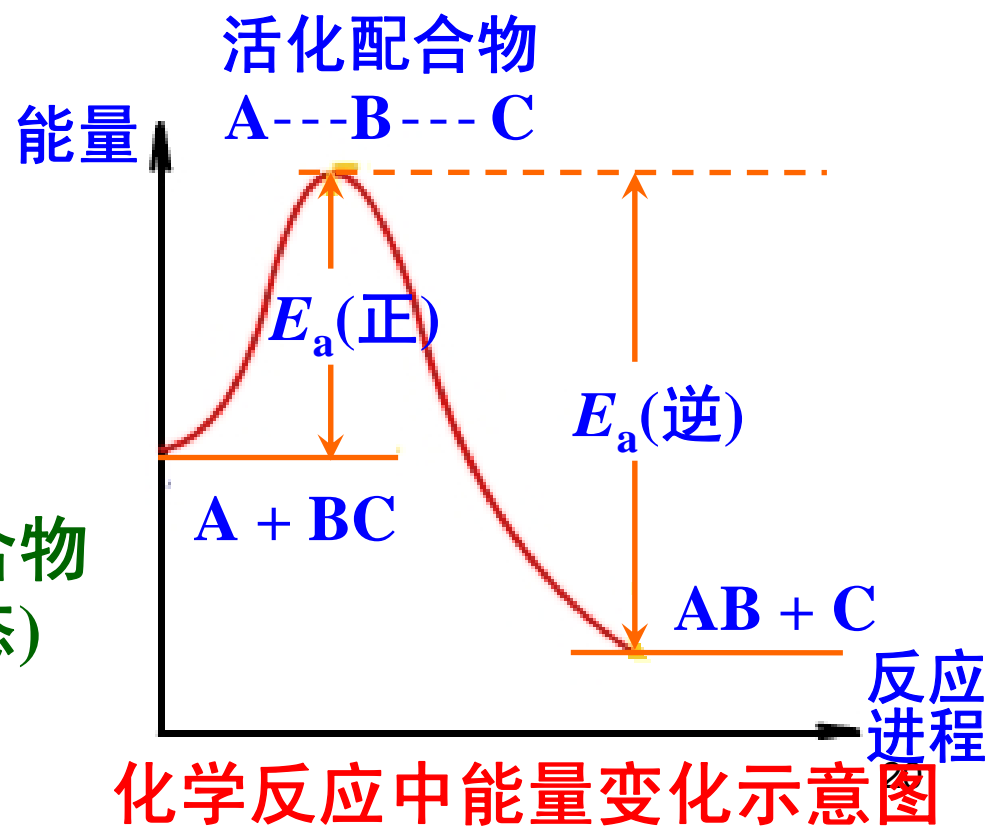
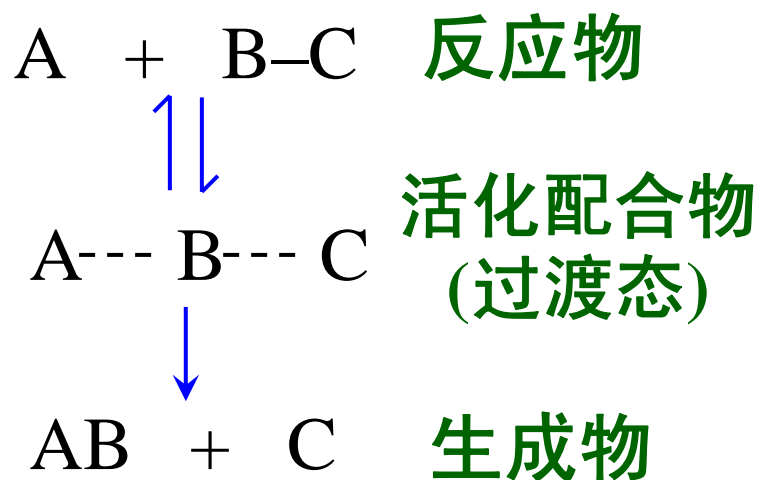
2. 过渡态理论

1935 年, Eyring H、Evans M G 和 Polanyi M 在量子力学基础上提出: 反应物相互接近要经一个中间过渡态, 即先形成一种**活化络合物**, 后再转化为产物

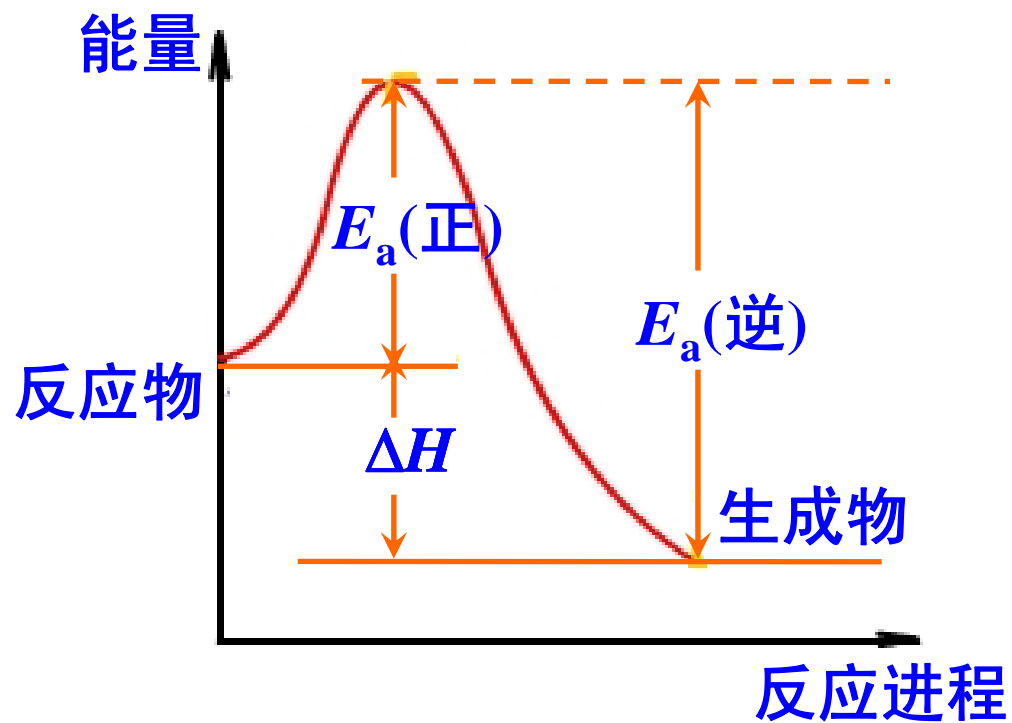
一般反应:



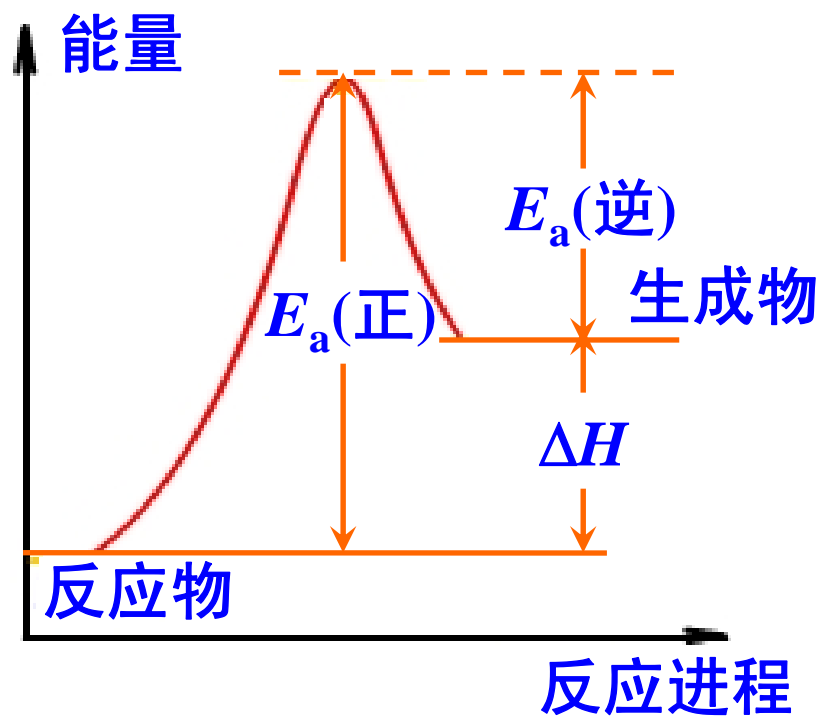
反应过程:



化学反应中的能量变化



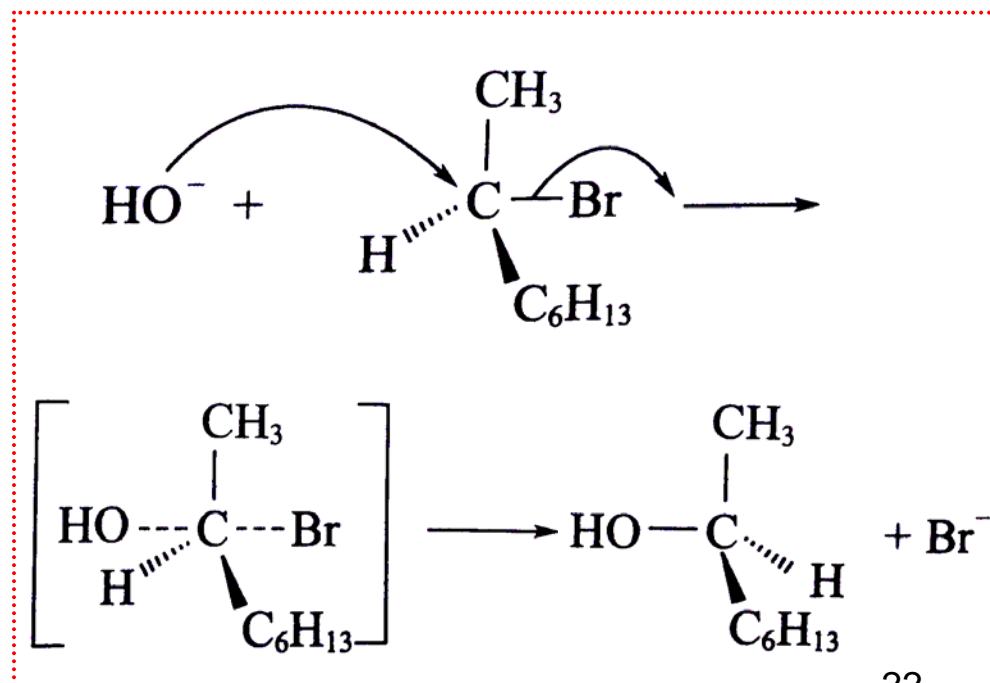
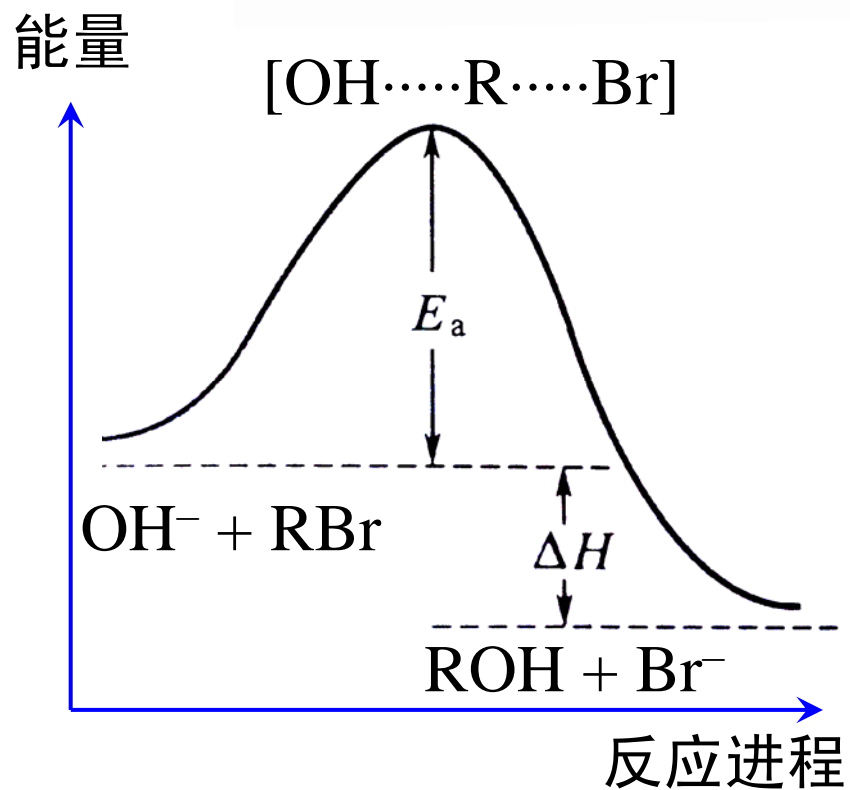
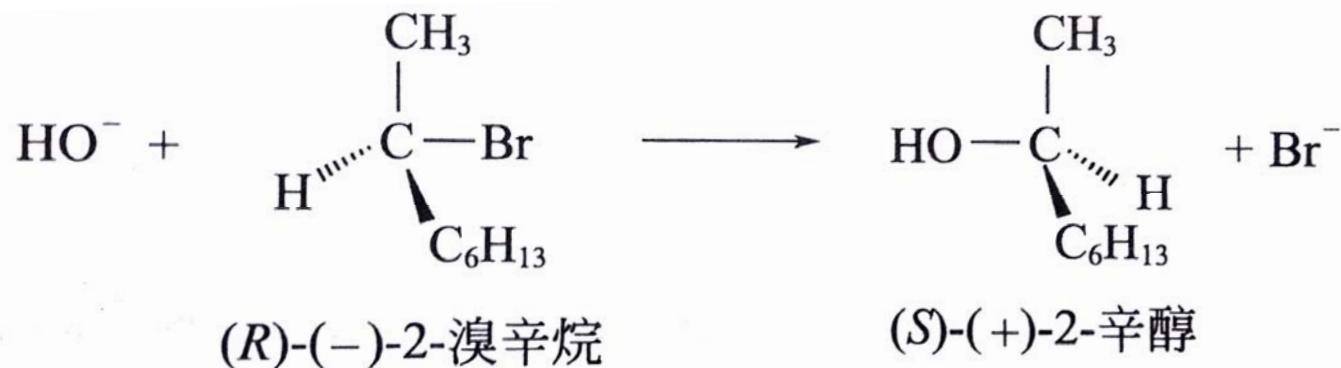
(a) 放热反应



(b) 吸热反应

化学反应中能量变化示意图

研究有机反应机理



8.3 化学反应历程

1. 基元反应及其速率方程

➤ **基元反应** 一步完成的反应称**基元反应**

➤ **基元反应的速率方程**

以基元反应 $aA + bB \rightarrow cC$ 为例，该反应的速率方程 $v = kc^a(A) \cdot c^b(B)$ k : **反应速率常数**

质量作用定律

一定温度，**基元反应**的速率与各反应物浓度乘积成正比，各浓度项指数为化学反应方程式中各反应物的计量数

➤ 基元反应举例

单分子反应: $\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$

双分子反应: $\text{Cl}(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{CH}_3(\text{g})$

三分子反应: $\text{O}(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$

基元反应速率方程，与反应物组成和比例一致，
可根据反应方程式直接写出

问题：具有与反应物组成一致的速率方程的反应，是否一定是基元反应？ **不一定**

2. 复杂反应及其速率方程

➤ 复杂反应

大多反应都非基元反应，是经历了两个或两个以上基元反应的多步反应，称**复杂反应**；其基元反应的总和，称**反应历程**

➤ 复杂反应的速率方程

- **质量作用定律只适用**每步**基元反应**，不适用总反应
- 以反应中**最慢一步**为总反应的**控速步骤**，其速率方程以控速步骤的速率方程表示

例如： $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

反应的速率方程 $v = k c^2(\text{NO}) c(\text{H}_2)$

表明该反应不是基元反应，可能的反应历程：

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

(2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (快反应)

3. 反应级数

对一般反应 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ，反应速率方程：

$$v = kc^m(A) \cdot c^n(B)$$

➤ m 、 n ：反应物浓度对速率的影响程度，称**分级数**：

可为整数、分数或负数；值大， c 影响大

➤ m 、 n 之和：**反应级数**， $m + n = 1$ ，一级反应；

$m + n = 2$ ，称二级反应；

➤ 反应级数不一定与反应式系数相等，须通过实验测定或理论推导，不能直接由反应式推测得出

➤ 反应速率常数

$$\nu = kc^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})$$

$$c(\text{A}) = c(\text{B}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad \nu = k$$

- 一定温度， k 在数值上等于各反应物为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率；
- 可作为反应速率大小的量度：

$k \uparrow$ ，反应速率较快

$k \downarrow$ ，反应速率较慢

- k 可由实验测定，单位随 m 、 n 数值改变

【例题1】对于反应 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ 的浓度变化和速率测定数据如下 (50 °C):

序号	$c(\text{NO})$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c(\text{Cl}_2)$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\nu(\text{NOCl})$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
(I)	0.250	0.250	1.43×10^{-6}
(II)	0.250	0.500	2.86×10^{-6}
(III)	0.500	0.500	1.14×10^{-5}

- (1) 写出该反应的速率方程式;
- (2) 计算 50 °C 时该反应的速率常数 k ;
- (3) 计算 $c(\text{NO}) = c(\text{Cl}_2) = 0.200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的反应速率

(1) 写出该反应的速率方程式;

序号	$c(\text{NO})$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c(\text{Cl}_2)$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\nu(\text{NOCl})$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
(I)	0.250	0.250	1.43×10^{-6}
(II)	0.250	0.500	2.86×10^{-6}
(III)	0.500	0.500	1.14×10^{-5}

解: (1) 从 (I)(II) 得: $\nu \propto c(\text{Cl}_2)$

从 (II)(III) 得: $\nu \propto c^2(\text{NO})$

合并两式可得: $\nu \propto c^2(\text{NO}) c(\text{Cl}_2)$

该反应速率方程为 $\nu = k c^2(\text{NO}) c(\text{Cl}_2)$

(2) 计算 50 °C 时该反应的速率常数 k ;

由三组数据中的任一组，代入速率方程：数据 (I)

$$\begin{aligned} k &= \nu / [c^2 (\text{NO}) c (\text{Cl}_2)] = 1.43 \times / [(0.250)^2 \times 0.250] \\ &= 9.15 \times 10^{-5} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 计算当 $c (\text{NO}) = c (\text{Cl}_2) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率

$$\begin{aligned} \nu &= k c^2 (\text{NO}) c (\text{Cl}_2) \\ &= 9.15 \times 10^{-5} \times (0.200)^2 \times 0.200 \\ &= 7.32 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

8.4 影响化学反应速率的因素

1. 浓度对化学反应速率的影响

➤ **零级反应** 反应速率与反应物浓度无关等于常数

对一般零级反应 $A \rightarrow \text{生成物}$ ，反应速率方程：

$$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k$$

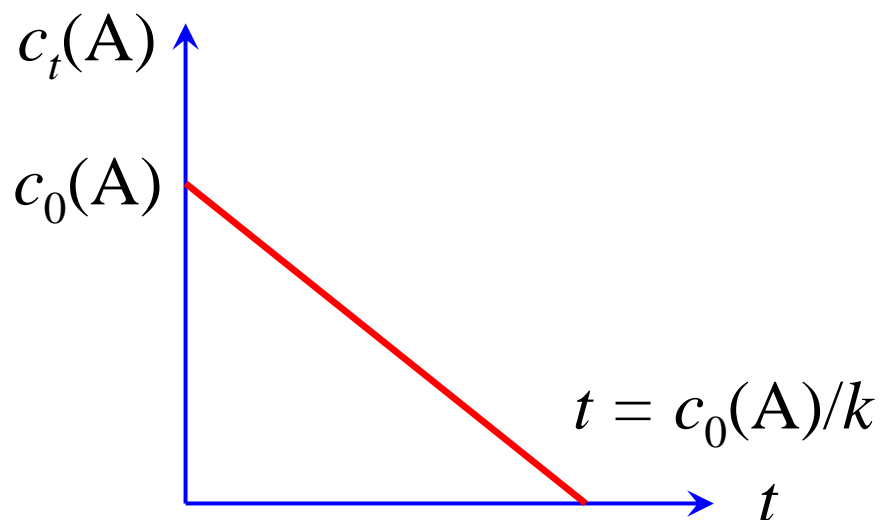
如 $c_0(A)$ 、 $c_t(A)$ 分别表示反应物的初始和 t 时浓度，则零级反应**浓度-时间**关系式：

$$c_t(A) = c_0(A) - kt$$

零级反应**浓度-时间**关系式:

$$c_t(\text{A}) = c_0(\text{A}) - kt$$

零级反应特征: 以匀速进行, v 与浓度 c 或时间 t 无关, 反应物在一定时间内将全部耗尽



零级反应的浓度 - 时间图

➤ 一级反应

对一般的一级反应： $B \rightarrow \text{生成物}$

$$v = -\frac{dc(B)}{dt} = k \cdot c(B)$$

如 $c_0(B)$ 、 $c_t(B)$ 分别表示反应物的初始和 t 时浓度，反应速率方程可写为：

$$\frac{dc(B)}{c(B)} = -k \cdot dt$$

上式两边积分 $\int_{c_0(B)}^{c_t(B)} \frac{dc(B)}{c(B)} = -k \int_0^t dt$

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

积分换对数: $\ln \frac{c_t(B)}{c_0(B)} = -kt$

或: $\lg \frac{c_t(B)}{c_0(B)} = -\frac{kt}{2.303}$

即: $\lg c_t(B) = \lg c_0(B) - \frac{kt}{2.303}$

一级反应特征: $\lg c_t(B)$ 与 t 呈直线关系, 由直线斜率可算反应速率常数 k

$$\lg \frac{c_t(\text{B})}{c_0(\text{B})} = -\frac{kt}{2.303}$$

一级反应中，反应物进行到一半 ($c_t = 1/2c_0$)，所需时间 $t_{1/2}$ 为：
 $t_{1/2} = 0.693/k$

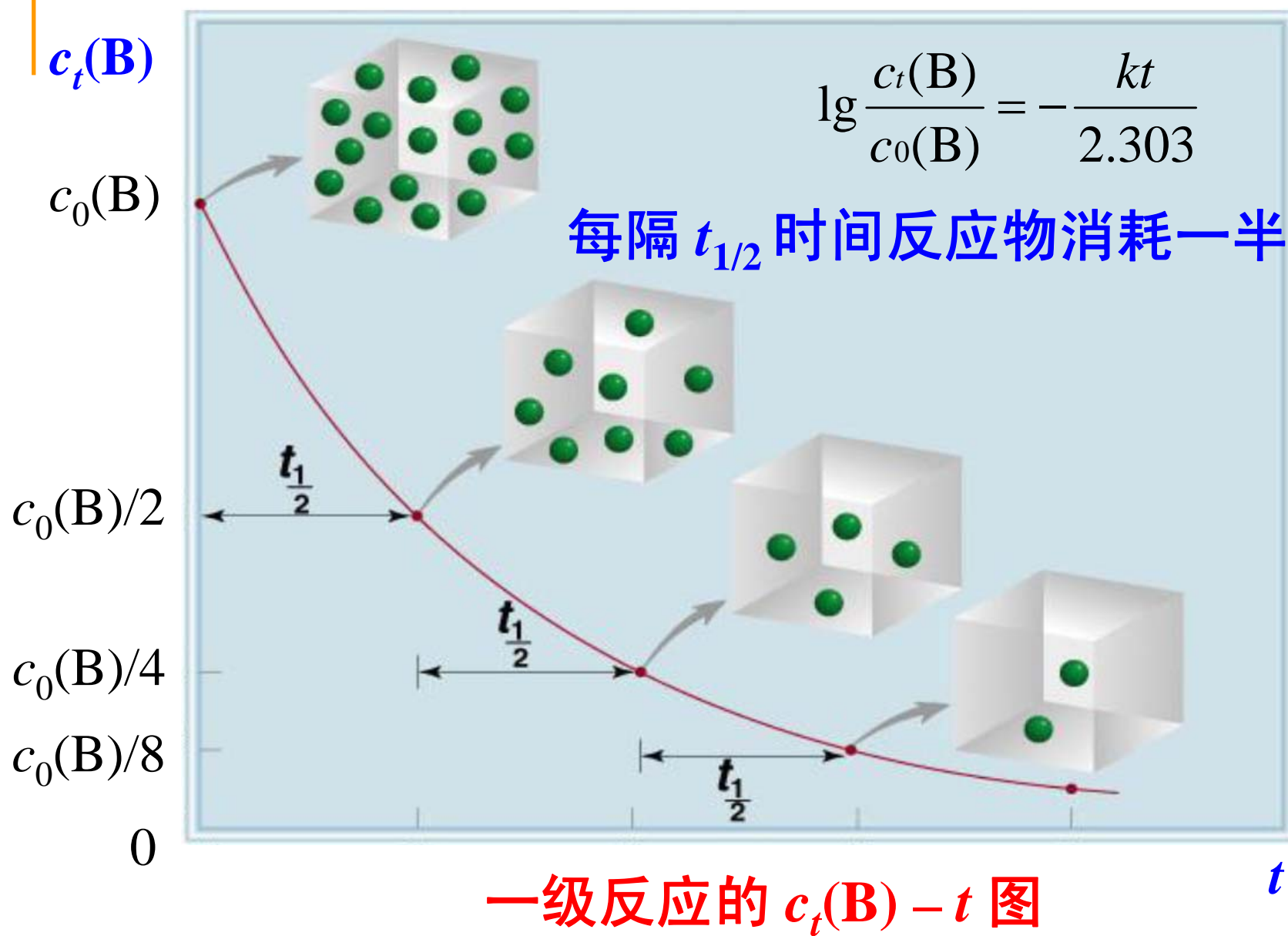
$t_{1/2}$ 为一常数，与浓度无关，称反应**半衰期**

一级反应半衰期 $t_{1/2} \propto 1/k$ ：

$k \uparrow$ ，反应速率 \uparrow ，半衰期 $t_{1/2} \downarrow$

$k \downarrow$ ，反应速率 \downarrow ，半衰期 $t_{1/2} \uparrow$

若反应半衰期为常数，该反应一定为一级反应
所有**放射性衰变**都为**一级反应**，过程与温度无关



各类反应级数的实例

反应级数	反应方程式	速率方程
零级反应	$\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{Au}} \text{N}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	$v = kc^0(\text{N}_2\text{O}) = k$
一级反应	$2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl}$	$v = k \cdot c(\text{N}_2\text{O}_5)$ $v = k \cdot c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl})$
二级反应	$\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	$v = k \cdot c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$
三级反应	$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$
分数级反应	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{COCl}_2$	$v = k \cdot c(\text{CO}) \cdot c^{3/2}(\text{Cl}_2)$

简单反应的速率公式

级数	微分式	积分式	k 的单位	半衰期	线性关系
零级	$v = -\frac{dc(A)}{dt}$ $= k$	$c_t(A) = c_0(A) - kt$	$[\text{浓度}] \cdot [\text{时间}]^{-1}$	$c_0(A)/2k$	$c_t(A)$ 对 t
一级	$v = -\frac{dc(B)}{dt}$ $= k \cdot c(B)$	$\lg \frac{c_0(B)}{c_t(B)} = \frac{kt}{2.303}$	$[\text{时间}]^{-1}$	$0.693/k$	$\lg c_t(B)$ 对 t

2. 温度对化学反应速率的影响

➤ Arrhenius 经验式

1888 年，瑞典化学家 Arrhenius 从大量实验数据中发现：

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

其中， k ：反应速率常数； A ：指前因子

E_a ：反应活化能

上式两边取对数：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{或} \quad \lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$

进一步可写为：

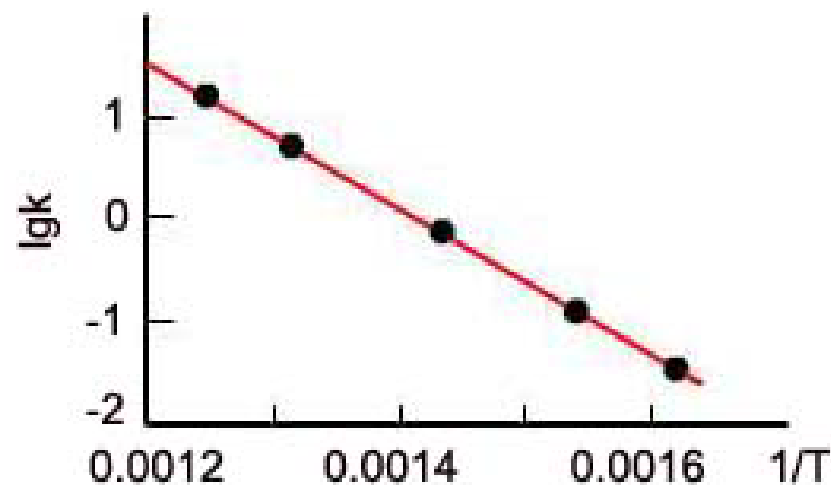
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{或} \quad \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

➤ 反应活化能

Arrhenius 认为：当化学反应发生时，反应物 R 需克服一定能量形成一**反应过渡态 R^*** ，然后 R^* 再转化为产物 P，而 $(E_{R^*} - E_R)$ 就是**反应活化能 E_a** ：

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$

以 $\lg k - 1/T$ 作图，可求出反应的活化能 E_a 和常数 A



lgk 与 1/T 的关系图

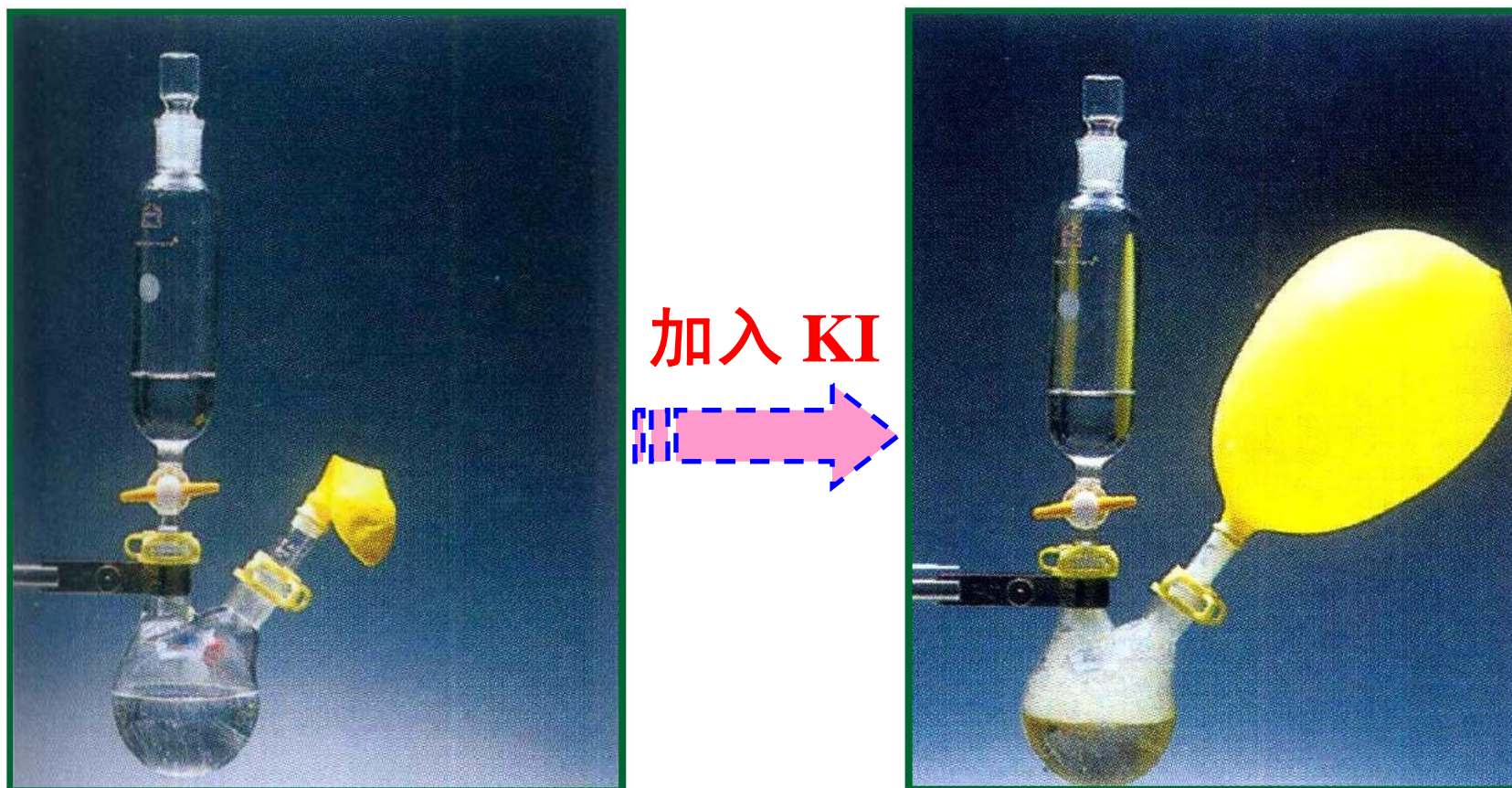
Arrhenius 公式: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

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

可得:

- (1) 温度与反应速率呈指数关系，影响显著；
- (2) T 、 A 相近的化学反应， E_a 越小，反应速率越大；
- (3) T_1 、 T_2 确定， E_a 越大， k_2/k_1 越大：温度变化相同时，活化能越大的反应，反应速率变化越大

3. 催化剂对反应速率的影响



➤ 催化剂与催化作用

能改变化学反应速率，而自身不发生永久化学变化的物质，称**催化剂**；其改变反应速率的作用，称**催化作用**

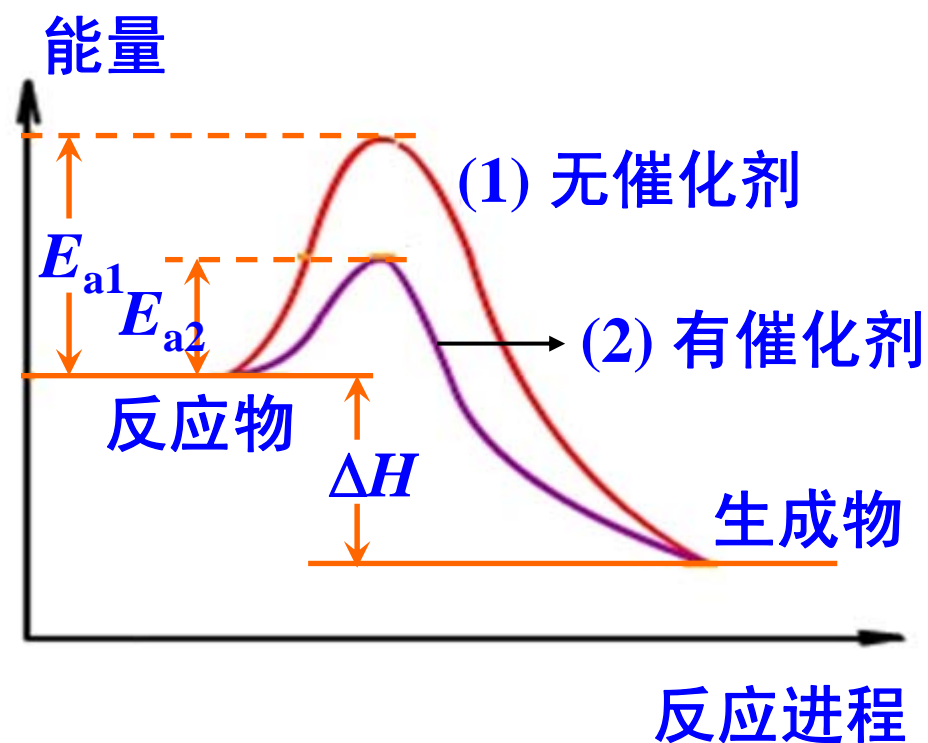
➤ 催化剂特征

- 显著改变化学反应速率，但本身质量、组成、化学性质不变
- 不影响产率（化学平衡）
- 催化剂改变了反应路径，降低了活化能
- 用量少，有选择性，易中毒，可再生

➤ 催化原理

催化剂对反应速率的影响，要比浓度、压强、温度显著得多

催化剂能**改变反应历程**，**降低反应的活化能**，使更多的分子越过活化能垒成为活化分子，从而提高反应速率



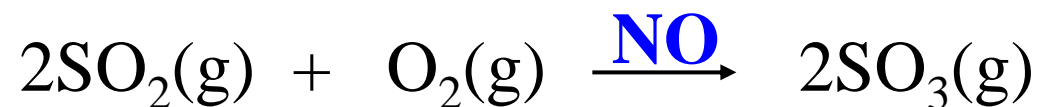
催化作用使反应活化能降低

➤ 单相催化与多相催化

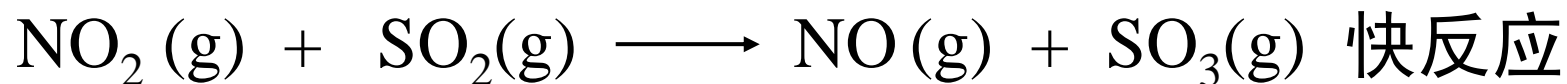
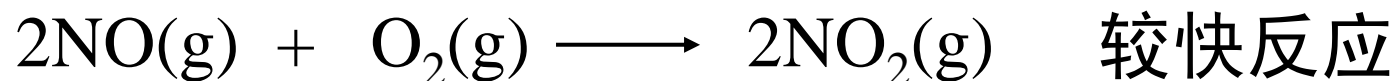
催化剂降低活化能的方式，有**单相催化**和**多相催化**

单相催化

又称**均相催化**，反应物与催化剂处于同一相，如：



催化过程：



多相催化

又称**非均相催化**，反应物与催化剂分属不同的相，主要是固体催化剂催化气相反应和液相反应

多相催化过程

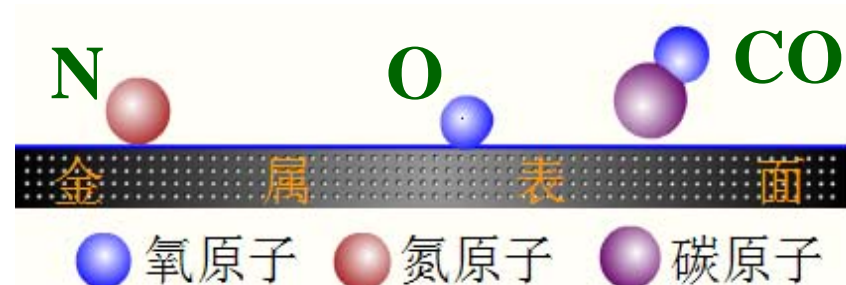
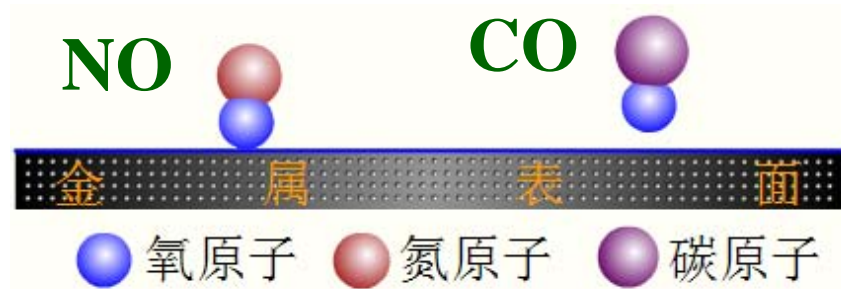
- 反应物被吸附至催化剂表面，化学键松弛活化
- 反应物在催化剂表面发生化学反应，生成产物
- 产物从催化剂表面解吸附、脱离，向外扩散

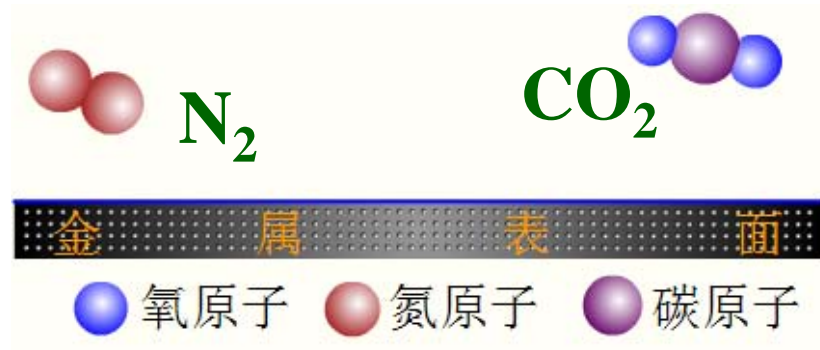
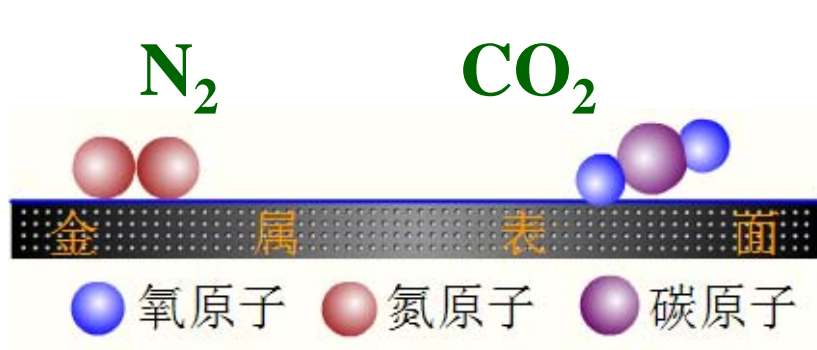
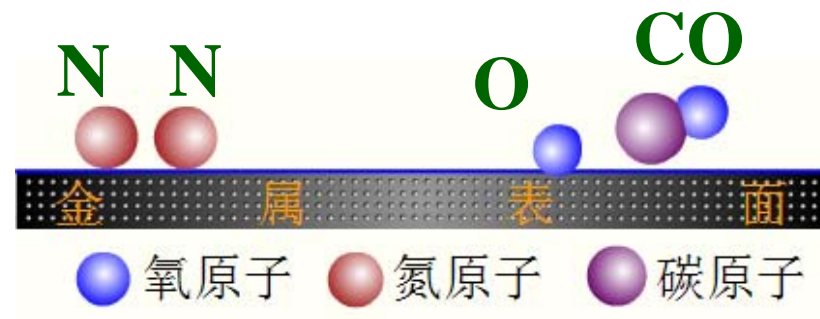
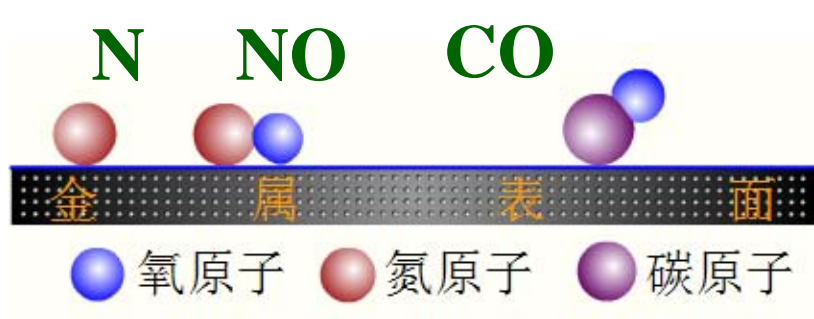
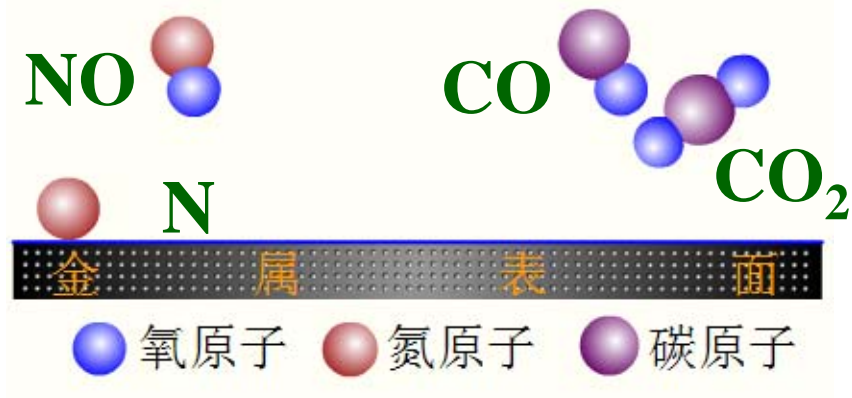
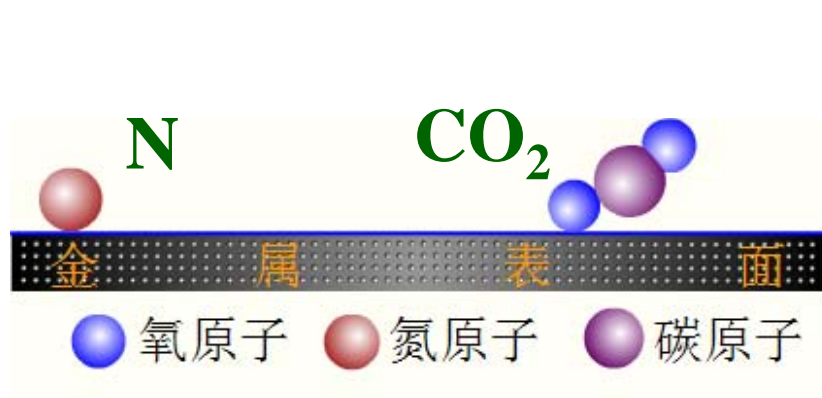
例如：汽车尾气 (NO 和 CO) 的催化转化



反应在固相催化剂表面的活性中心上进行，催化剂分散在陶瓷载体上，表面积很大，活性中心足够多，尾气可与催化剂充分接触

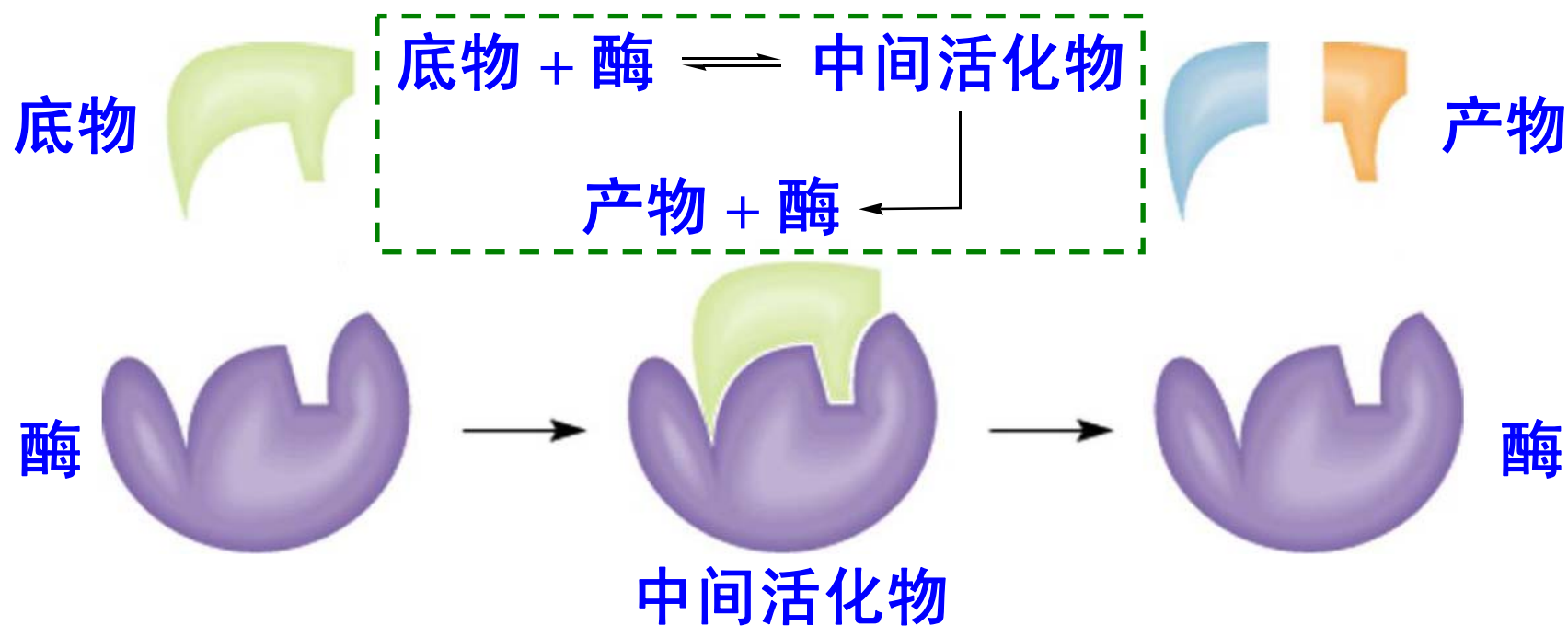
NO 与 CO 间的催化转化



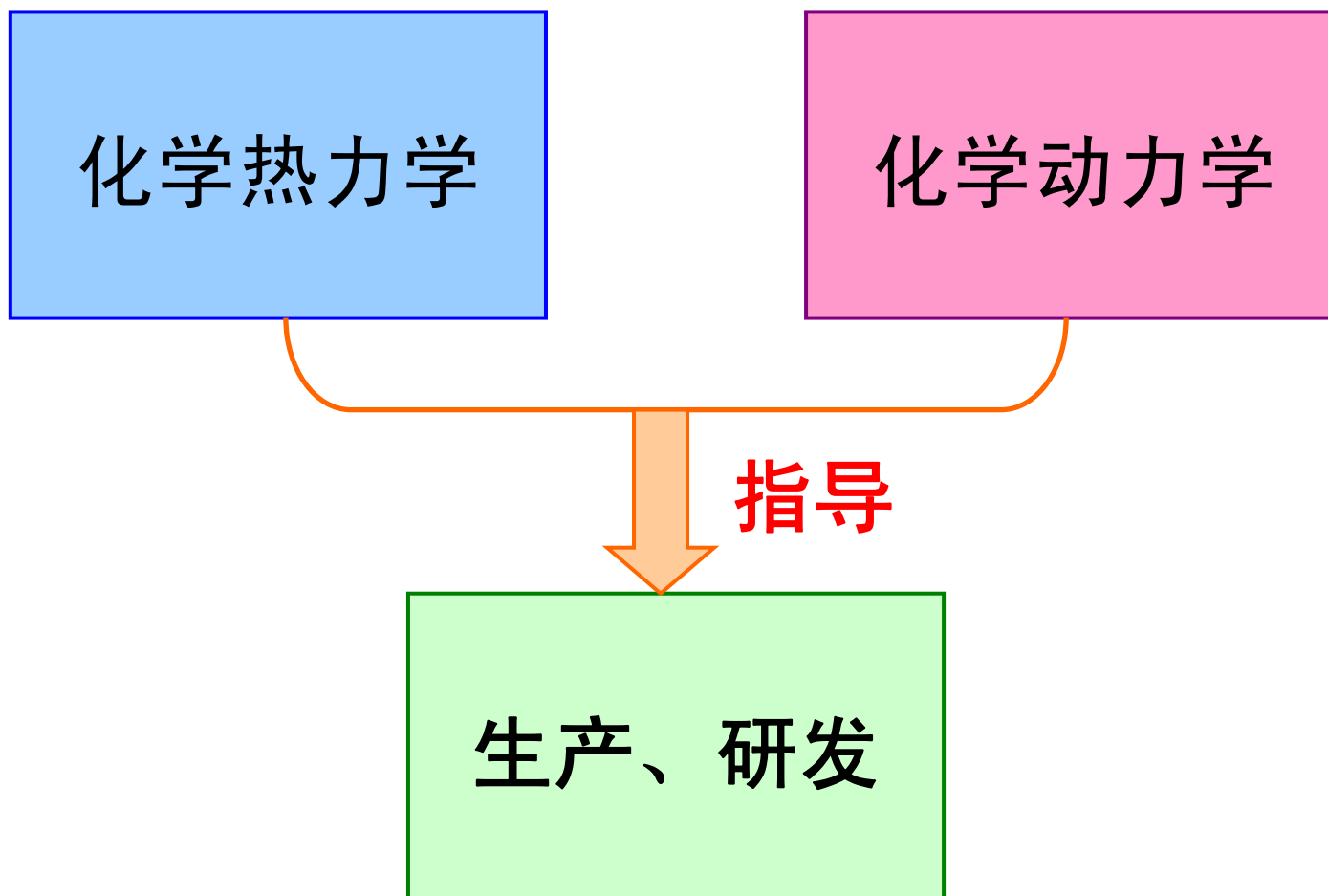


➤ 酶催化

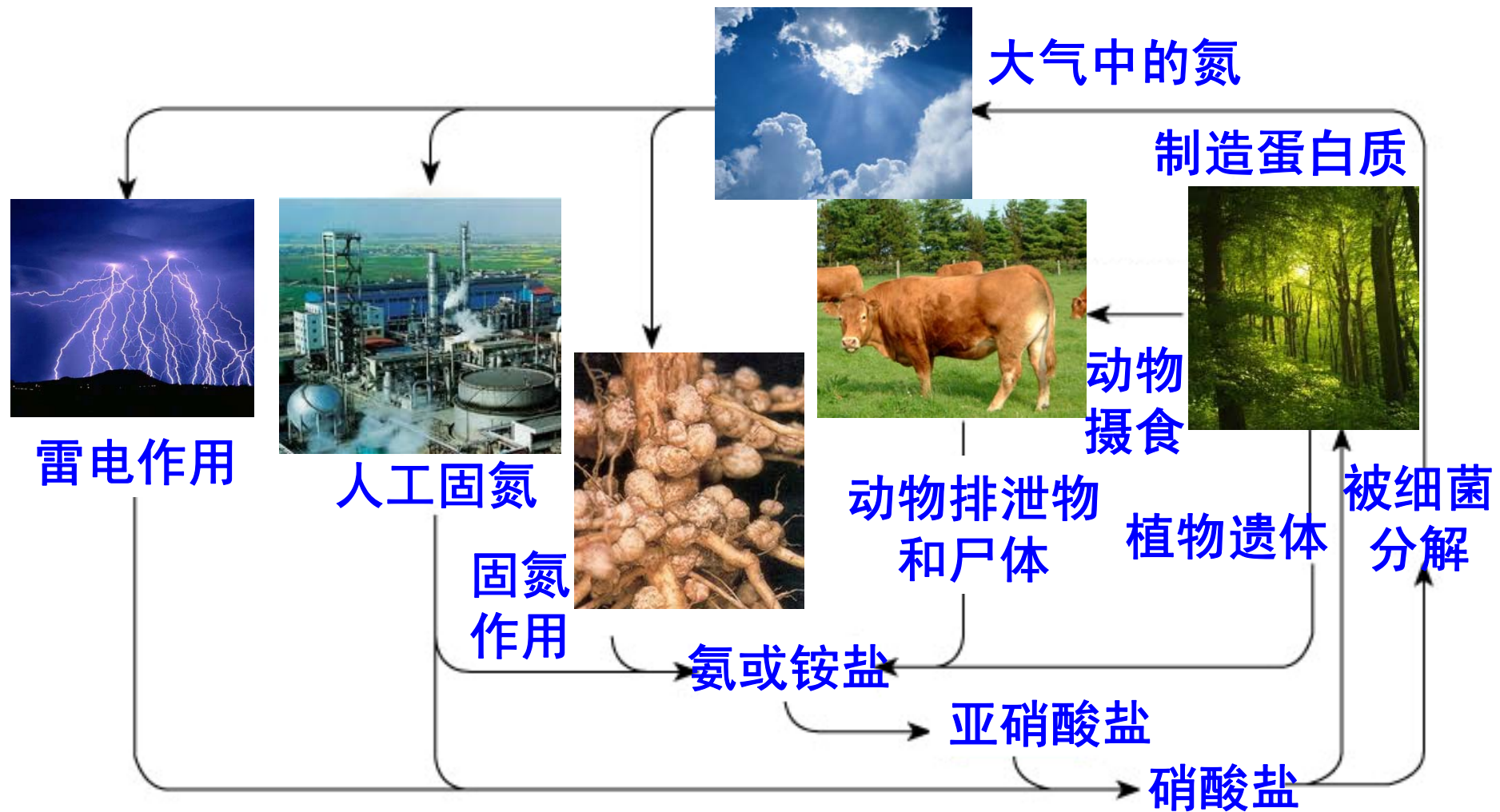
生物体内普遍存在的催化反应：底物与酶的活性基团处于相应的空间位置时，形成中间活化物，反应历程的变化，降低活化能，加快反应速率



锁匙模型



自然界中氮的循环



固 氮

将大气中的氮转变为能被植物直接吸收的氮化物，称**固氮**，这是人类长期追求的目标。从化学上看至少有多种可能的方法：



$$K^\theta (298 \text{ K}) = 4.5 \times 10^{-31}$$

平衡常数很小，生成 NO 的浓度微不足道， N_2 与 O_2 基本不起反应。除自然界的雷电作用和汽车高温燃烧的尾气外，该反应不能作为室温固氮的实用方法



从反应的自发性看:

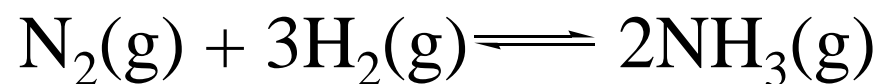
此化学反应: 放热, 熵减 $\longrightarrow \Delta_{\text{r}} H < 0, \Delta_{\text{r}} S < 0$

根据 $\Delta_{\text{r}} G = \Delta_{\text{r}} H - T \Delta_{\text{r}} S$, 反应可在低温下自发进行

$$K^{\theta}(298 \text{ K}) = 6.0 \times 10^5$$

平衡常数很大, 在室温下此反应应当进行得很完全

从平衡观点看: 在低温、加压的条件下进行为好



但该反应在室温下进行的极慢。因此，实际的工业化生产是在加热、加压和催化剂的条件下进行：

温度：400 ~ 500 °C

压力： $3 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ kPa

催化剂：铁触媒

化学热力学指出了化学反应的可能性，**化学动力学**解决化学反应的现实性

第八章 小结

■ 1. 化学反应速率的表示方法

■ 2. 化学反应理论 碰撞理论：活化能；过渡态理论

■ 3. 化学反应历程

基元反应：质量作用定律

复杂反应，反应级数

■ 4. 化学反应速率的影响因素

浓度：零级反应，一级反应，二级反应

温度：Arrhenius 公式

催化剂