

# 第7章 化学动力学基础

7-1 化学反应速率

7-2 浓度对化学反应速率的影响

7-3 温度对反应速率的影响

7-4 反应历程

7-5 催化剂对反应速率的影响



## 本章教学要求:

- 1.掌握反应速率的意义及速率方程表达式。
- 2.理解反应级数意义，影响反应速率的因素。
- 3.掌握碰撞理论、过渡态理论及其应用。
- 4.掌握活化能概念及其有关计算。

**本章重点:** 浓度、温度及催化剂对反应速度的影响。

**本章难点:** 活化能、反应级数、反应分子数的概念，催化剂对反应速度的影响。

## 7-1 化学反应速率

### 一、概述

**化学反应速率：**是指在一定条件下化学反应中的反应物转变为生成物的快慢（快慢程度）。

**速率表示方法：**用在单位时间内反应物浓度的减少或生成物的增加来表示。

反应速率又分为**平均速率**（average rate）和**瞬时速率**（instantaneous rate）两种表示方法。

浓度单位常用 $\text{mol/L}$ 表示，时间单位则根据反应的快慢用 $\text{s}$ (秒)， $\text{min}$ (分)或 $\text{h}$ (小时)表示，因此反应速度的单位是 $\text{mol/L}\cdot\text{s}$ ， $\text{mol/L}\cdot\text{min}$ 或 $\text{mol/L}\cdot\text{h}$

## 二、平均速率与瞬时速率

1、**平均速率**：在某一时间间隔内某一物质浓度的变化量。

$$V = \Delta c / \Delta t$$

下面是反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  在一定时间内反应物产物浓度的变化实验数据 (300 °C )

Time (±1 s)	Concentration (mol/L)		
	NO <sub>2</sub>	NO	O <sub>2</sub>
0	0.0100	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035

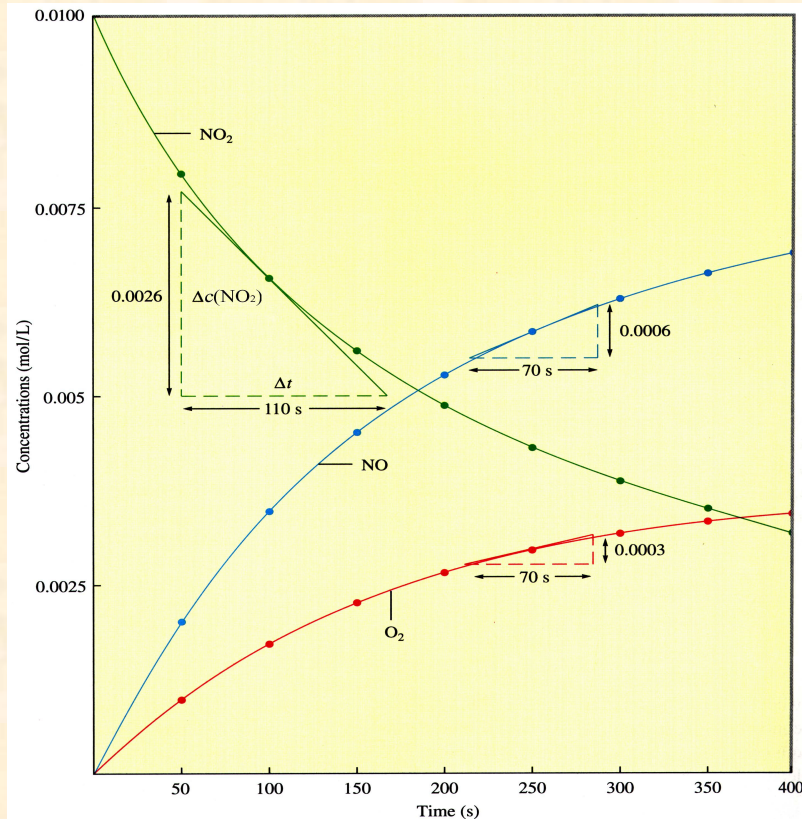


Time ( $\pm 1$ s)	Concentration (mol/L)		
	NO <sub>2</sub>	NO	O <sub>2</sub>
0	0.0100	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035

把表中数据画在图上得到了3条曲线，显然，反应物随反应进行浓度在不断减小，生成物浓度却在不断增加。

平均速率：

$$\begin{aligned}
 \text{Rate}(V_A) &= -\frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} = -\frac{c(\text{NO}_2)_{t=50} - c(\text{NO}_2)_{t=0}}{50\text{s} - 0\text{s}} \\
 &= -\frac{0.0079\text{mol/L} - 0.0100\text{mol/L}}{50\text{s}} = 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}
 \end{aligned}$$



同一个化学反应的速度，可以用反应体系中不同物质的浓度来表示，但采用不同物质的浓度变化来表示同一化学反应的速率。其数值不一定相同。如：

在给定条件下合成氨的反应：

	$\text{N}_2$	+	$3\text{H}_2$	=	$2\text{NH}_3$
起始浓度mol/L	1.0		3.0		0
2秒后浓度mol/L	0.8		2.4		0.4

用氮气和氢气的浓度的减少表示反应速度，则

$$V_{\text{N}} = -\Delta [\text{N}_2] / \Delta t = -([\text{N}_2]_2 - [\text{N}_2]_1) / (t_2 - t_1) = -(-0.2) / 2 = 0.1$$

$$V_{\text{H}} = -\Delta [\text{H}_2] / \Delta t = -([\text{H}_2]_2 - [\text{H}_2]_1) / (t_2 - t_1) = -(-0.6) / 2 = 0.3$$

用生成物氨浓度的增加表示反应速度，则：

$$V_{\text{NH}_3} = \Delta [\text{NH}_3] / \Delta t = ([\text{NH}_3]_2 - [\text{NH}_3]_1) / (t_2 - t_1) = 0.4 / 2 = 0.2$$

从上可看出 同一个化学反应的速度，可以用反应体系中不同物质的浓度来表示，但采用不同物质的浓度变化来表示 同一化学反应的速度。其数值不一定相同。

从计算结果可以得知, 以不同物质浓度的变化的表示的速度在数值具有如下的关系:

$$V_{\text{N}}/1=V_{\text{H}}/3=V_{\text{NH}_3}/2$$

对于一般的反应  $a\text{A}+b\text{B}=\text{gG}+\text{hH}$   
可表示为:

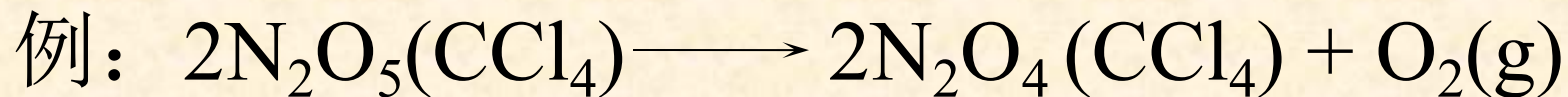
$$V_{\text{A}}/a=V_{\text{B}}/b=V_{\text{G}}/g=V_{\text{H}}/h$$

即, 对于某一化学反应, 用各物质浓度变化表示的反应速度之比, 等于各自化学计量数之比。 它们所表示的都是同一反应的反应速度。在一定条件下, 一个化学反应的速度只有一个, 但可以有几种不同的表示方法。

**统一表示:**  $V = (1/\nu_{\text{B}}) \Delta c / \Delta t$

$\nu_{\text{B}}$ : 参与反应物质的计量数, 反应物取负值, 生成物取正。





$$t_1 = 0 \text{ s} \quad c_1(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$t_2 = 300 \text{ s} \quad c_2(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.180 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\bar{v} = \frac{-(0.180 - 0.200) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \times 300 \text{ s}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

## 2、瞬时速率

时间间隔  $\Delta t$  趋于无限小时的平均速率的极限。

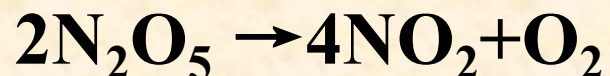
$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c_{\text{B}}}{\Delta t} = \frac{dc_{\text{B}}}{dt}$$





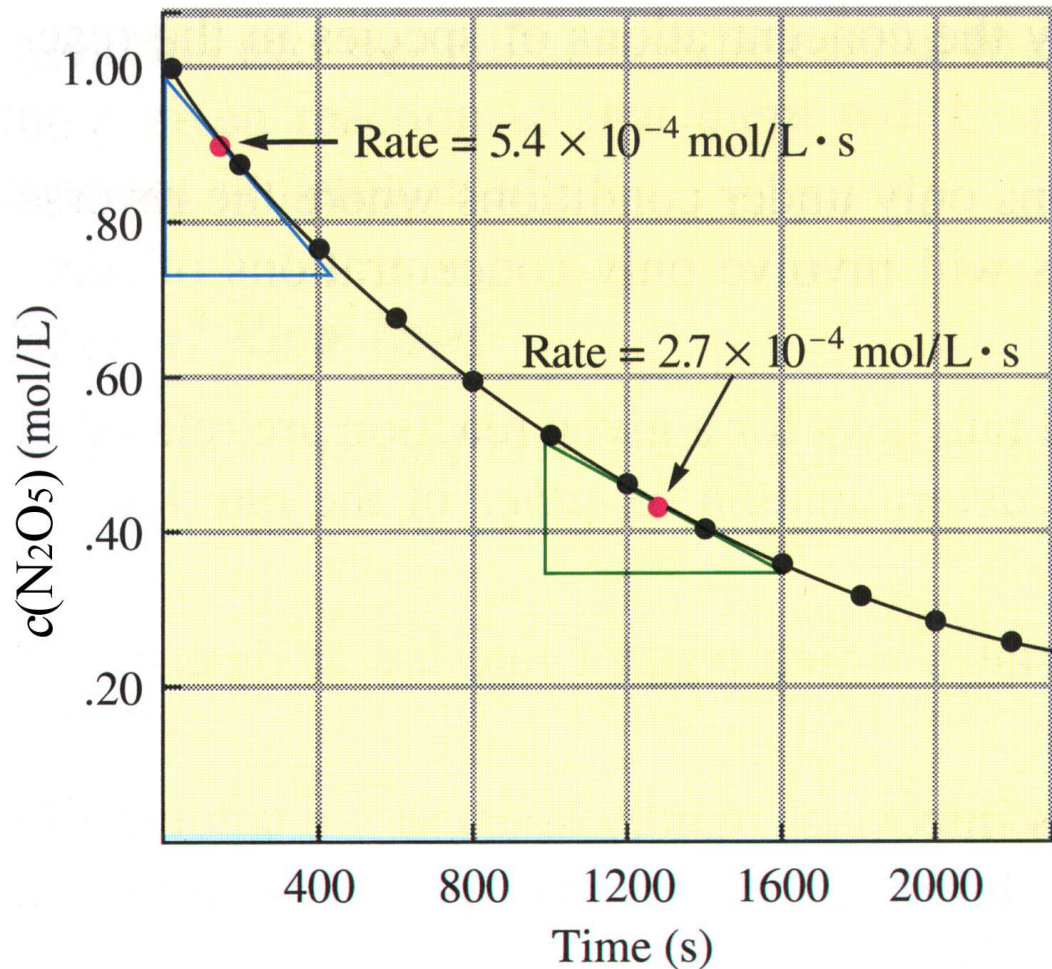
$\frac{dc_B}{dt}$  为导数，它的几何意义是  $c-t$  曲线上某点的斜率。

瞬时速率只能用作图的方法得到，例如对于反应（45 °C）：



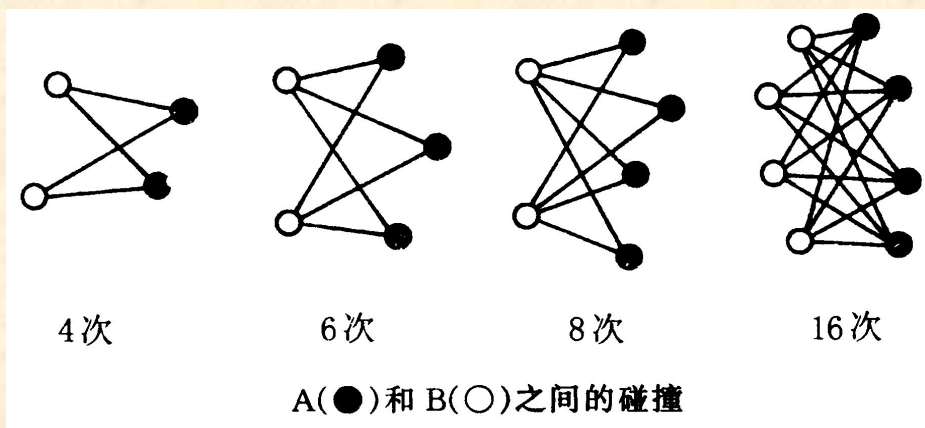
$$v = - \frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt}$$

$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{v}$$

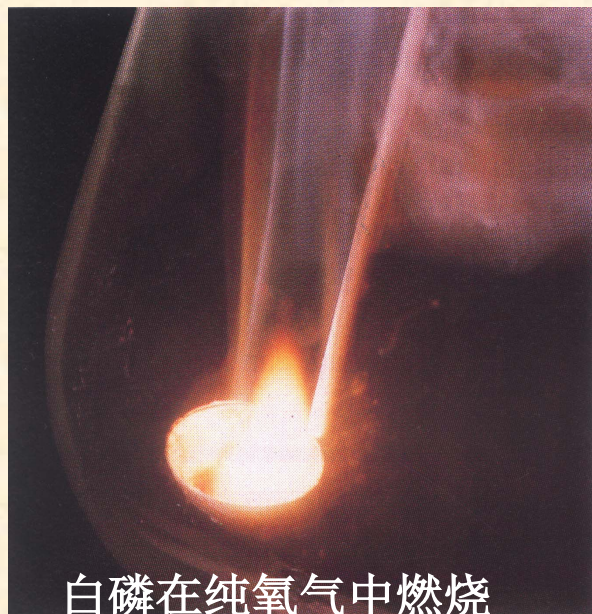


$C(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Rate/ $\text{mol}(\text{L} \cdot \text{s}^{-1})$
0.90	$5.4 \times 10^{-4}$
0.45	$2.7 \times 10^{-4}$

## 7—2、浓度对化学反应速率的影响



反应速率  $\propto$  碰撞次数  
碰撞次数  $\propto$  反应物浓度





## 一、速率方程

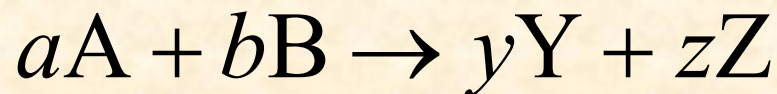
40℃，CCl<sub>4</sub>中N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>分解反应的  $\nu$ ：  $c(\text{N}_2\text{O}_5)$

$t/\text{s}$	$\nu:c(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{s}^{-1}$	$t/\text{s}$	$\nu:c(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{s}^{-1}$
0	$3.65 \times 10^{-4}$	1800	$3.64 \times 10^{-4}$
300	$3.59 \times 10^{-4}$	2400	$3.62 \times 10^{-4}$
600	$3.60 \times 10^{-4}$	3000	$3.69 \times 10^{-4}$
900	$3.62 \times 10^{-4}$	4200	$3.61 \times 10^{-4}$
1200	$3.61 \times 10^{-4}$	5400	$3.68 \times 10^{-4}$

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的分解速率与N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浓度的比值是恒定的，即反应速率  $\nu$  与  $c(\text{N}_2\text{O}_5)$  成正比。

可见： $\nu = kc(\text{N}_2\text{O}_5)$

对于一般的化学反应：



$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta \quad (\text{只适用于基元反应})$$

反应速率  $\propto$  碰撞次数  $\propto$  反应物浓度。

**$\alpha, \beta$ —反应级数：**若  $\alpha = 1$ ，A为一级反应； $\beta = 2$ ，B为二级反应，则  $\alpha + \beta = 3$ ，总反应级数为3。 $\alpha, \beta$ 必须通过实验确定其值。确定反应级数就是确定速度方程，因此必须依据于实验事实。通常  $\alpha \neq a, \beta \neq b$ 。

**$k$ —反应速率系数：**零级反应  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ；一级反应  $\text{s}^{-1}$ ；二级反应  $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ； $k$ 不随浓度而变，但受温度的影响，通常温度升高， $k$ 增大。



## 二、反应级数

### 反应级数与反应分子数的差别

#### 反应级数与反应分子数的差别

比较的结果 对象	项目	概念所属范围	定义或意义	各个不同 反应中的 允许值	对指定反 应是否有 固定值	是否肯定存在
反应级数		是对宏观化学 反应包括简 单反应和复 杂反应而言 的。	反应速率 与浓度的几 次方成正比, 就是几级反 应。	可为 零、简单 正、负整 数和分 数。	可依反 应条件不 同而有所 不同。	对速率方程 不能纳入 $v = kc_A^f \cdot c_B^g \dots$ 形式的复杂 反应, 级数 无意义。
反应分子数		是对基元步 骤或简单反 应的微观化 学变化而言 的。	参加反应 的反应物微 粒数目。	只可能 是一、二、 三。	为固定 值	任何基元步 骤或简单反 应的微观化 学变化, 肯 定存在反 应分子数。



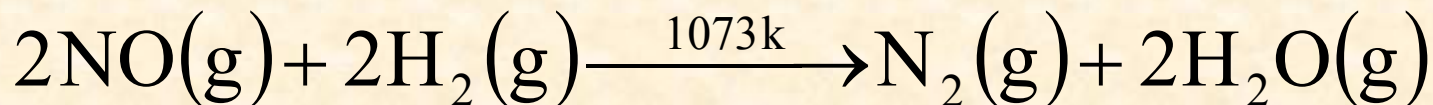
化 学 计 量 方 程 式	速 率 方 程	反 应 级 数	计 量 数
$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{<500\text{K}} \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$v = k[c(\text{NO}_2)]^2$	2	1+1
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$	$v = kc(\text{H}_2)c(\text{I}_2)$	1+1	1+1
$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$	$v = kc(\text{NO})^2 c(\text{O}_2)$	2+1	2+1
$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$v = kc[(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2)$	2+1	2+2
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 3\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_3^-(\text{aq})$	$v = kc(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})c(\text{I}^-)$	1+1	1+3
$5\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	$v = kc(\text{Br}^-)c(\text{BrO}_3^-) \cdot [c(\text{H}^+)]^2$	1+1+2	5+1+6

### 三、速率常数

对于速率常数要注意的是：

- 1、K是表示反应速度快慢的特性常数，其大小是由反应的本性决定的。在相同的条件下，不同的反应有不同的K值。
- 2、一般来说，同级的反应K值越大，反应速度越快。
- 3、速度常数与反应物的浓度无关，但与反应的温度有关。
- 4、对于同一反应，温度一定时，K为一常数。
- 5、速度常数的单位与反应级数有关。如  
零级反应： $v = k(c_A)^0$        $k$ 的单位为 $\text{mol/L.s}$   
一级反应： $v = kc_A$ ；       $k$ 的单位为 $\text{s}^{-1}$   
二级反应： $v = k(c_A)^2$        $k$ 的单位为 $\text{L/mol.s}$

#### 四、用实验数据建立速率方程—初始速率法



反应的有关实验数据如下：

试验编号	$c(\text{H}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{NO})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\nu/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0.0060	0.0010	$7.9 \times 10^{-7}$
2	0.0060	0.0020	$3.2 \times 10^{-6}$
3	0.0060	0.0040	$1.3 \times 10^{-5}$
4	0.0030	0.0040	$6.4 \times 10^{-6}$
5	0.0015	0.0040	$3.2 \times 10^{-6}$

该反应的速率方程式：

$$v = k [c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2)$$

对NO而言是二级反应，对H<sub>2</sub>而言是一级反应。

试问如何求出反应速率常数？

## 五、利用速率方程进行计算

$\text{N}_2\text{O}_5$ 在 $\text{CCl}_4$ 中的分解速率方程为：

$$v = kc(\text{N}_2\text{O}_5) \quad \text{亦可写为:}$$

$$-\frac{dc}{dt} = kc(\text{N}_2\text{O}_5), \quad -\frac{dc}{c} = kdt$$

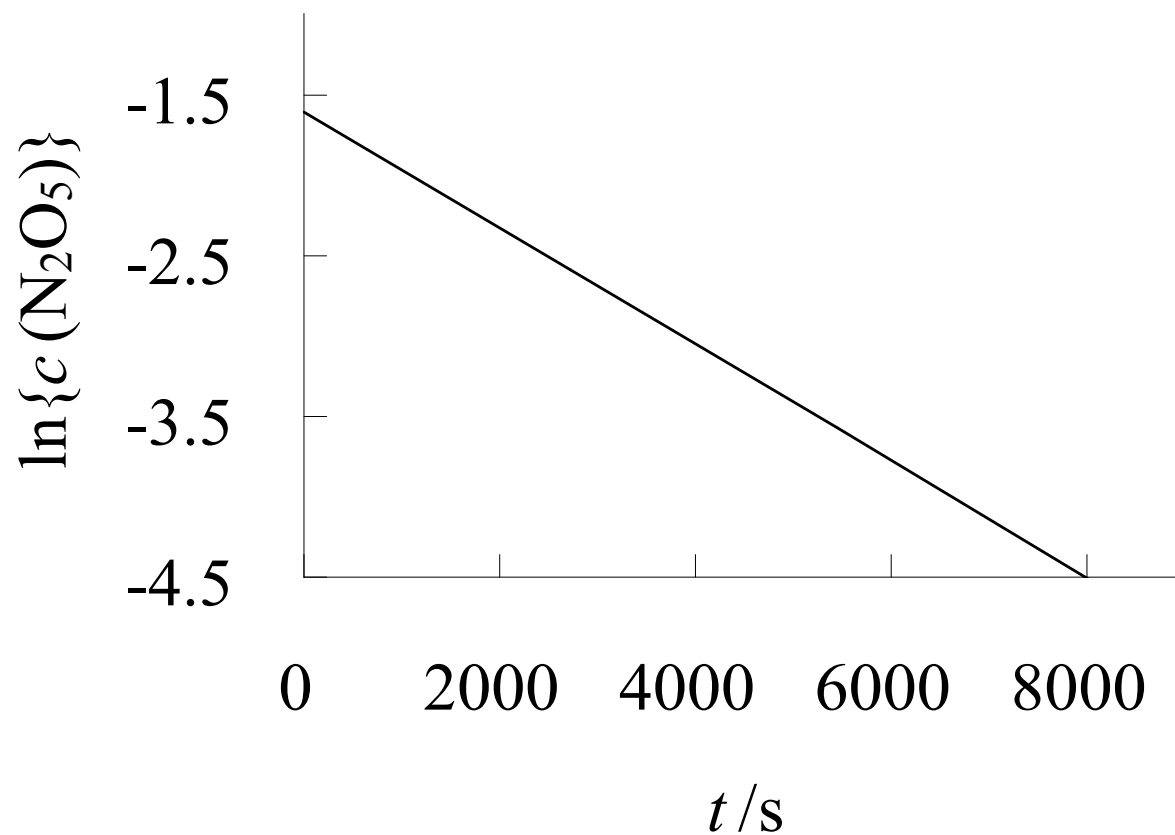
$$-\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{c(\text{N}_2\text{O}_5)} = \int_0^t kdt \quad \ln \frac{c_t(\text{N}_2\text{O}_5)}{c_0(\text{N}_2\text{O}_5)} = -kt$$

$$\text{通式: } \ln \frac{c_t(\text{A})}{c_0(\text{A})} = -kt (\text{一级反应})$$

$$\text{又: } \ln\{c_t(\text{A})\} = -kt + \ln\{c_0(\text{A})\}$$



$\ln c-t$  曲线应为直线



例：氯乙烷在300K下分解反应是一级反应，速率常数为 $2.50 \times 10^{-3}/\text{分}$ ，实验开始时氯乙烷的浓度为 $0.40 \text{ mol/L}$ ，试求：反应进行 $8.0 \text{ h}$ ，氯乙烷的浓度多大？氯乙烷分解一半需要多长时间？

解：已知  $k = 2.50 \times 10^{-3}/\text{min}$ ,  $C_0 = 0.40 \text{ mol/L}$ ,  $t = 8.0 \text{ h} = 480 \text{ min}$ .

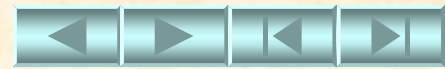
$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \qquad \ln \frac{C_t}{0.4} = -2.5 \times 10^{-3} \times 480$$

$$C_t = 1.3 \text{ mol/L}$$

氯乙烷分解一半时， $C_t = C_0/2$ ，用 $t_{1/2}$ 表示反应进行一半的时间，则

$$\ln \frac{C_0/2}{C_0} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k = (\ln 2)/2.50 \times 10^{-3} = 277 \text{ min} = 4.6 \text{ h}$$



## 五、半衰期:

当反应物A的转化率为50%时所需的反应时间称为**半衰期**, 用  $t_{1/2}$  表示。

对于一级反应,其半衰期为:

$$\ln \frac{c_{t_{1/2}}}{c_0} = -kt_{1/2}, \quad \text{因 } c_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} c_0,$$

$$\text{则 } \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

这一方法常被用于考古研究. 例7-4就是测定耶稣裹尸布的年代.

美国科学家利比因发明利用测定放射性 $^{14}\text{C}$ 确定地质年代的方法获1960年诺贝尔奖.



例： 气体A(g) 的分解反应  $A \rightarrow \text{产物}$ ，当A浓度等于 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，反应速度为 $0.014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，如该反应为：  
(1) 零级反应； (2) 一级反应； (3) 二级 反应。当A浓度等于 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,反应速度分别是多少？

解：设该反应的速度方程为：  $V = k \cdot c^m$

(1) 零级反应:  $k = V = 0.014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  ,

反应速度与浓度无关， A浓度等于 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,反应速度还是 $0.014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  。

(2) 一级反应:  $k = V/C = 0.014/0.5 = 0.028 \text{ s}^{-1}$

$c = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $V = 0.028 \times 1.0 = 0.028 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

(3) 二级反应:  $k = V/C^2 = 0.014/0.25 = 0.056 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$c = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $V = 0.056 \times 1.0^2 = 0.056 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$



## 零级、一级、二级反应的速率方程总结：

反应级数	反应速率方程	积分速率方程式	对 $t$ 的图是直线	直线斜率	$T_{\frac{1}{2}}$
0	$\nu = k$	$c_t(\text{A}) = -kt + c_0(\text{A})$	$c_t(\text{A})$	-k	$\frac{c_0(\text{A})}{2k}$
1	$\nu = kc(\text{A})$	$\ln\{c_t(\text{A})\} = -kt + \ln\{c_0(\text{A})\}$	$\ln\{c_t(\text{A})\}$	-k	$\frac{0.693}{k}$
2	$\nu = k[c(\text{A})]^2$	$\frac{1}{c_t(\text{A})} = kt + \frac{1}{c_0(\text{A})}$	$\frac{1}{c_t(\text{A})}$	k	$\frac{1}{kc_0(\text{A})}$

✧仅适用于只有一种反应物的二级反应。



对于零级反应来说，下列说法正确的是（ ）

- A 活化能很低      B 反应速度与反应物的浓度无关  
C 反应速度常数为零      D 反应速度与时间无关

若某反应的反应常数的单位为 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ，则该化学反应的级数为（     ）

- |   |   |  |   |   |
|---|---|--|---|---|
| A | 0 |  | B | 1 |
| C | 2 |  | D | 3 |

若某反应的反应常数的单位为 $\text{L}^2/(\text{mol}^2, \text{s})$ ，则该化学反应的级数为（ ）

- |   |   |  |   |   |
|---|---|--|---|---|
| A | 0 |  | B | 1 |
| C | 2 |  | D | 3 |

非基元反应是由若干基元反应组成的（）

化学反应速度反应物浓度的乘积成正比（）

放热反应的速度比吸热反应的速度要快（）

对于一给定反应，随着反应进行，反应速度常数变小（）

在几个反应中，催化剂可选择性地加快其中某一个反应的反应速度（）

放热反应的速度比吸热反应的速度要快（）

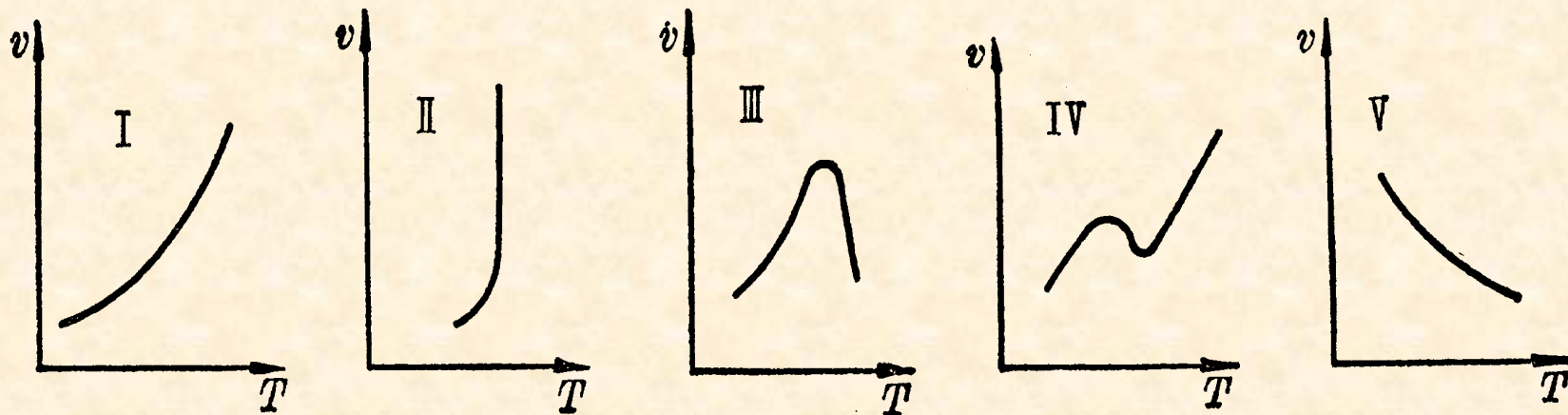
化学反应的级数都是整数（）

## 7-3 温度对反应速率的影响及阿仑尼乌斯公式

$$\text{反应速率方程 } v = k c_A^\alpha c_B^\beta$$

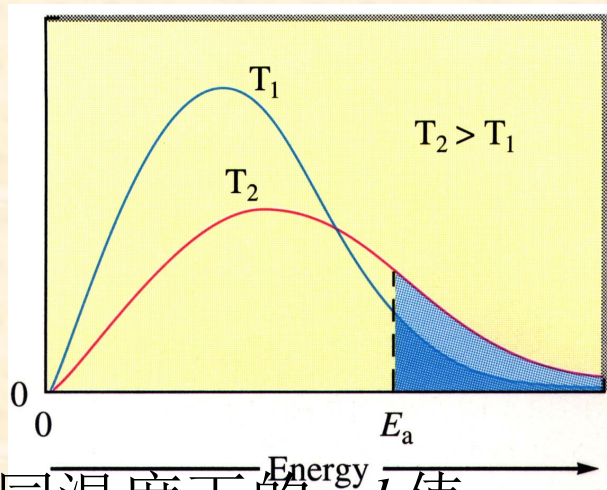
影响反应速率的因素有两个： $k$ 和 $c$

$k$ 与温度有关， $T$ 增大，一般 $k$ 也增大，但 $k \sim T$ 不是线性关系。



温度升高，大多数化学反应的速度加快

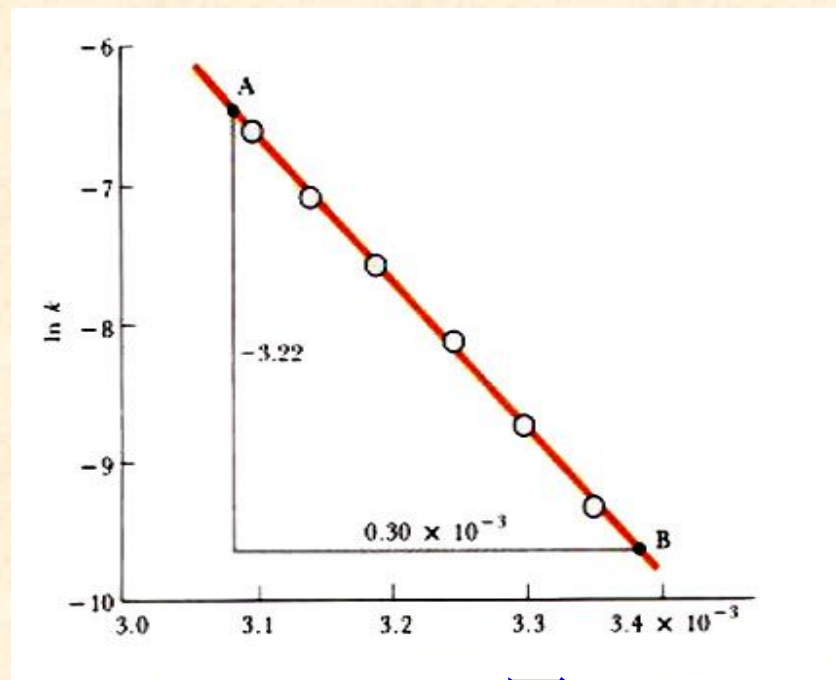
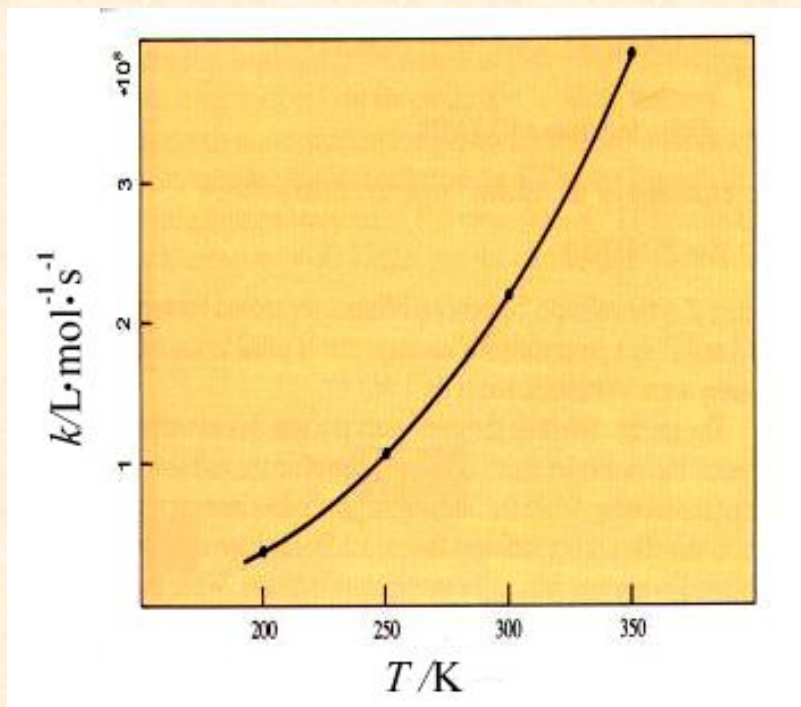
原因：  
分子运动速率加快，反应物  
分子间碰撞频率增大。  
活化分子百分数增大。



$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{CCl}_4) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{CCl}_4) + \text{O}_2(\text{g})$  不同温度下的  $k$  值

$T/\text{K}$	$k / \text{s}^{-1}$	$\{1 / T\}$	$\ln \{k\}$
293.15	$0.235 \times 10^{-4}$	$3.41 \times 10^{-3}$	-10.659
298.15	$0.469 \times 10^{-4}$	$3.35 \times 10^{-3}$	-9.967
303.15	$0.933 \times 10^{-4}$	$3.30 \times 10^{-3}$	-9.280
308.15	$1.82 \times 10^{-4}$	$3.25 \times 10^{-3}$	-8.612
313.15	$3.62 \times 10^{-4}$	$3.19 \times 10^{-3}$	-7.924
318.15	$6.29 \times 10^{-4}$	$3.14 \times 10^{-3}$	-7.371

$k$ - $T$  关系图:



$\ln k$ - $1/T$  图

Arrhenius方程:

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

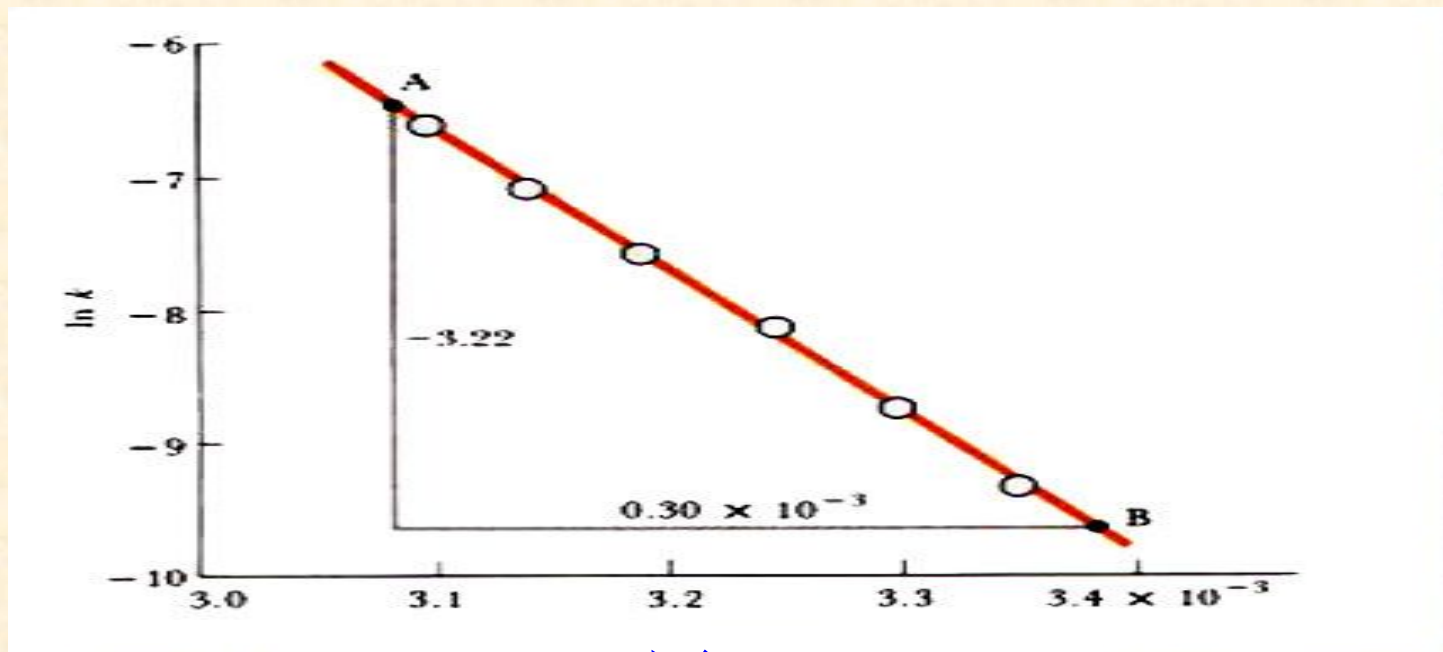
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$A$ —指前参量

$E_a$ —实验活化能, 单位为 $\text{kJ/mol}$ 。



$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{显然} \ln k - \frac{1}{T} \text{ 为直线关系,}$$



$\ln k - 1/T$  图

直线的斜率为  $-\frac{E_a}{R}$ , 直线的截距为  $\ln A$ 。

# Arrhenius方程式的应用

如已知某一反应的活化能，就可以利用阿累尼乌斯公式计算不同温度下的速度常数。设某反应的速度常数在温度 $T_1$ 、 $T_2$ 时分别为 $K_1$ 、 $K_2$ ，则有：

$$(1) \quad \ln K_1 = \ln A - E_a / RT_1$$

$$(2) \quad \ln K_2 = \ln A - E_a / RT_2$$

(2)式减去(1)式：

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

知道了 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $E_a$ 、 $T_1$ 和 $T_2$ 中的其中四个数，则第五个数也可以计算出来了。

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

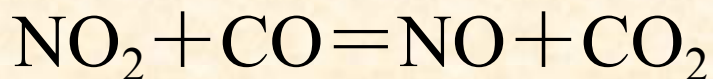
应用 *Arrhenius* 方程时，还应注意下列问题：

- 1、 $E_a$  处于方程的指数项中，对  $k$  有显著影响，在室温下，每增加  $4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $k$  值降低约 80%。
- 2、温度升高， $k$  增大，一般反应温度每升高  $10^\circ\text{C}$   $k$  将增大 2~4 倍。
- 3、对同一反应，升高一定温度，在高温区  $K$  值增加较少。
- 4、对不同反应，升高相同温度， $E_a$  大的反应  $k$  增大的倍数多（即具有较大的温度系数）。

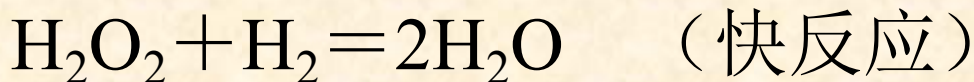
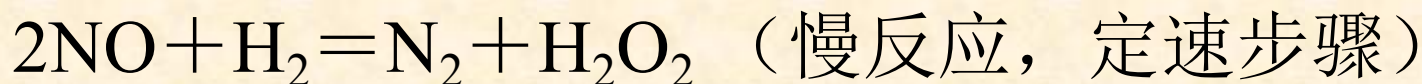
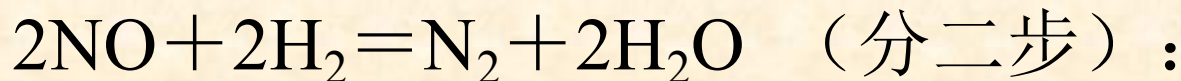
## 7-4 反应历程

化学反应的微观过程称为反应机理(反应历程)。反应机理中的每一步反应称为基元反应。

基元反应（简单反应）：一步就能完成的反应。如：



复杂反应（非基元反应）：由两个或两个以上的基元反应构成的化学反应。如：



第一步是慢反应，是决定总反应速度的定速步骤。

控制步骤的速率方程式： $V = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

一个化学反应是基元反应还是非基元反应只能通过实验来确定。



最常见的基元反应是双分子反应，其次是单分子反应，三分子反应为数不多，三分子以上的反应还没发现。

反应机理的研究是一个十分复杂而艰难的任务。

**意义：**若清楚反应是如何进行的，则可以有效控制反应的快慢，以获得期望产物。

一般的过程是：采用分子光谱等研究手段检测反应过程中的中间产物，据此推断反应历程，再以实验获得的速率方程验证。

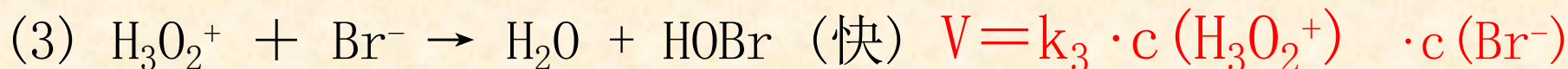
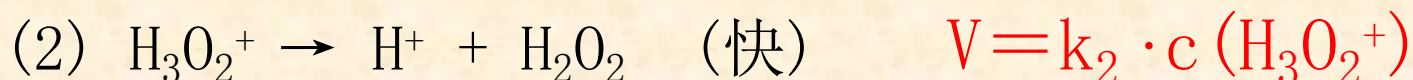
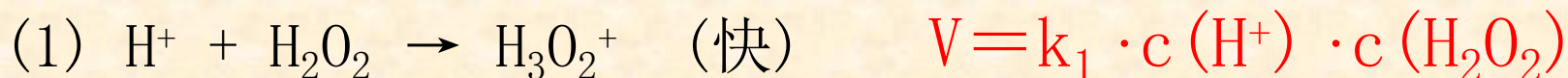
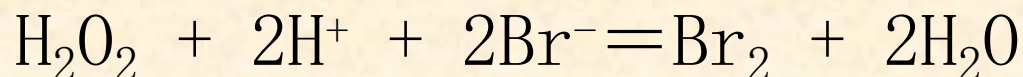
一个合理的反应机理应满足：

- 全部基元反应的加和应为化学计量反应方程式。
- 由反应机理得出的速率方程应与实验所得一致。



# 基元反应的速度方程

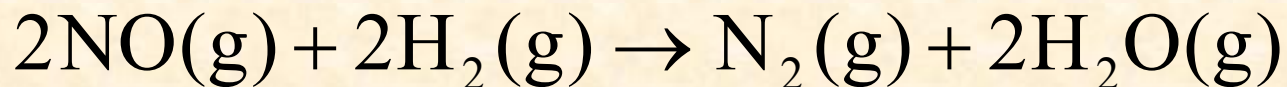
**质量作用定律：** 恒温下，基元反应的速度与各反应物浓度系数次方的乘积成正比。



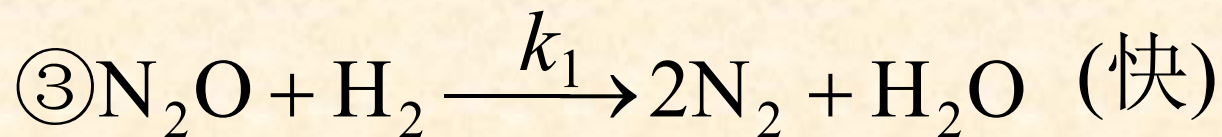
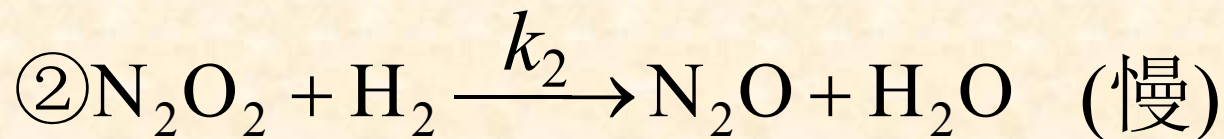
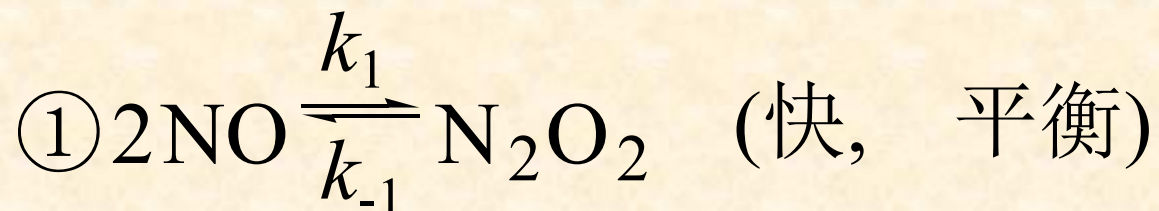
在复杂反应中，反应速度最慢的基元反应称**决速步骤**，上述步骤(4)为决速步骤

总反应速度是由最慢的基元反应来决定，所以上述总反应的速度方程是： $V = k_4 \cdot c(\text{HOBr}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Br}^-)$

例题：一氧化氮被还原为氮气和水：



根据光谱学研究提出的反应机理是：



依据这一反应机理推断其速率方程式，并确定相关物种的反应级数。

解：按照速率控制步骤(最慢的一步)

$$v = k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{H}_2)$$

$\text{N}_2\text{O}_2$ 是中间产物，根据第一步的快速平衡，

则  $k_1 [c(\text{NO})]^2 = k_{-1} c(\text{N}_2\text{O}_2)$

$$c(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2$$

代入 
$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2)$$
$$= k [c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2)$$

该反应对NO是二级反应，对 $\text{H}_2$ 是一级反应。

例：对于反应： $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

1、为什么说上述反应不可能是基元反应？

**解答：**如果它是基元反应，则它就是5分子反应，但是大于3分子的反应至今尚未发现。所以它决不会是基元反应。它是复杂反应无疑。

2、实验证明上述反应的速率方程是：

$$v = k \cdot C(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot C(\text{H}^+) \cdot C(\text{Br}^-)$$

因此它是3分子反应，反应级数是3。这种说法对吗？

**解答：**错，反应分子数对复杂反应来说没有意义。但复杂反应的级数是由速度方程决定的，所以该反应的级数是3。

# 反应速度规律与反应机理的关系

- 1、速度方程不符合质量作用定律的反应一定是复杂反应。
- 2、速度方程符合质量作用定律的反应不一定是基元反应。

如下列反应：
$$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$$

实验测得速度方程是 
$$V = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$

符合质量作用定律，曾经很长时间一直把它看作是基元反应，然而最新的研究表明，它是一个复杂反应。

用质量作用定律来判断一个反应是否为简单（基元）反应，只是一个必要条件，而不是充分条件。确定一个反应的历程是一件复杂的工作。真正的基元反应例子是不多的。



## 7-5 碰撞理论和过渡态理论

### 一、碰撞理论

碰撞理论的基本要点：

- 1、化学反应发生的先决条件是反应物分子间要发生碰撞。
- 2、只有具有较高能量的分子碰撞时，才有可能发生化学反应。

**有效碰撞：**能够发生反应的碰撞。

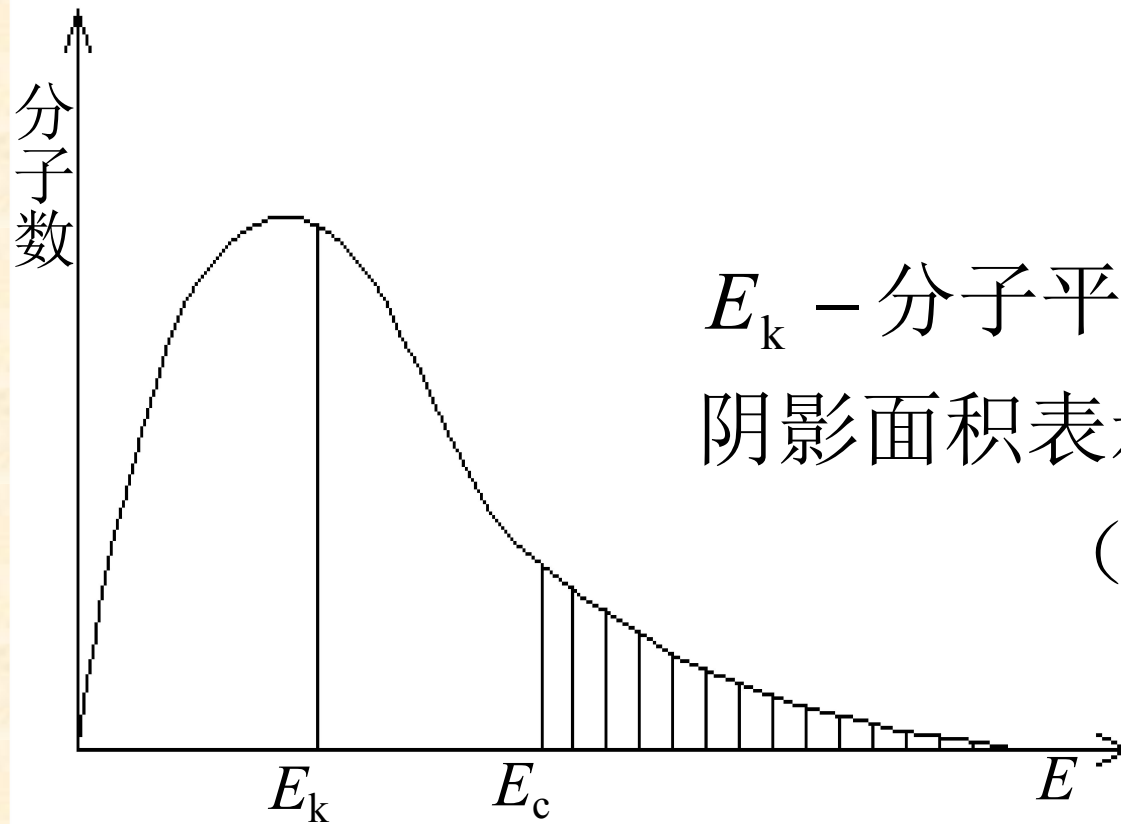
**活化分子：**能够发生有效碰撞的分子。

**活化能：**即活化分子的平均动能与分子平均动能之差，称为活化能 $E_A$ 。

$E_{\text{平}}$ ：分子平均动能

$$E_a = E_1 - E_{\text{平}}$$

# 分子的能量分布



$E_k$  - 分子平均能量

阴影面积表示活化分子数

$(E \geq E_c)$

气体分子的能量分布和活化能

不同的化学反应有不同大小的活化能，活化能可通过实验测定，也可通过计算得到。**活化能是决定化学反应速度的一个主要因素**

反应速度主要决定于单位时间内的有效碰撞次数，有效碰撞次数越多，反应速度越快。

在一定温度下，反应的活化能越小，反应体系中活化分子所占的百分数越大，单位时间内的有效碰撞次数越多，反应速度就越快。

一般化学反应的活化能约在60~250 KJ/mol之间，活化能小于40kJ/mol的反应属于快反应，活化能大于400kJ/mol的反应属于慢反应。

化学反应与有效碰撞次数的关系如下：

$$V = p Z f$$

$$V = p Z f$$

F: 能量因子, 有效碰撞次数在总碰撞次数中所占的百分数。

Z: 分子碰撞频率, 单位时间单位体积中发生碰撞的总次数。

P: 取向因子, 代表减少分子有效碰撞的各种因素。包括方位因素、空间因素和碰撞延续时间因素。

方位因素是指分子发生碰撞的方位对反应的影响。对于活化分子, 只有在一定的方位上的碰撞才是有效的。

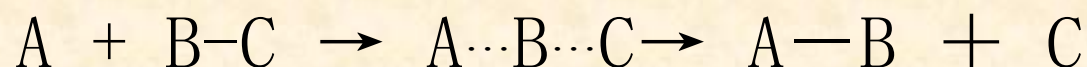
空间因素是指由于分子发生反应的部位有较大的基团而造成的空间障碍对反应的影响, 使反应速度减慢。

碰撞延续因素是指分子相互发生碰撞时分子间接触时间对反应速度的影响。碰撞延续时间长, 这样才能有充分的时间使能量从能量高的分子传递给能量低的分子, 使能量低的分子活化, 从而发生反应。

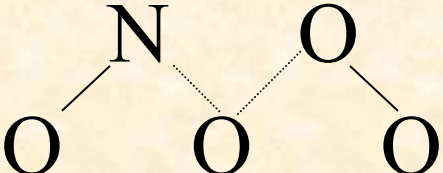


## 二、过渡态理论

**基本要点：**当两个具有足够能量的反应物分子相互接近时，分子的价键要经过重排，能量要经过重新分配，方能变成和产物分子，在此过程中要经过一过渡态。处于过渡态的反应系统称为活化配合物。

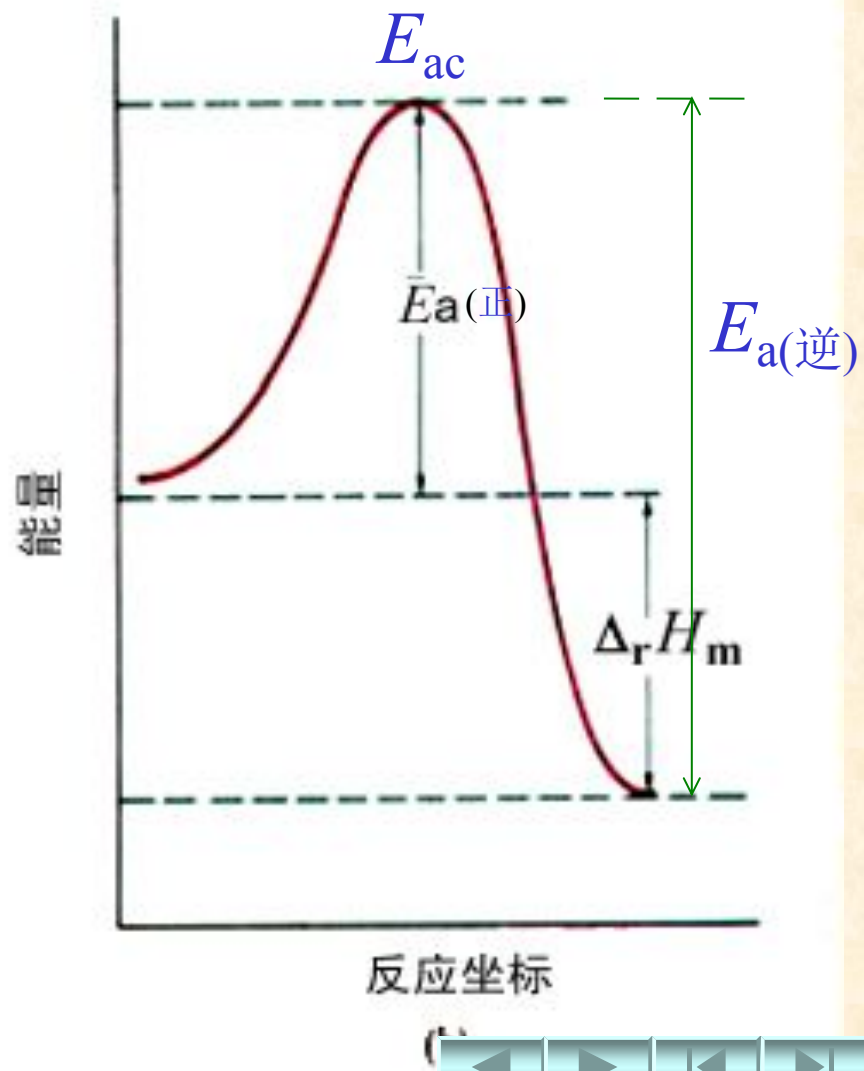
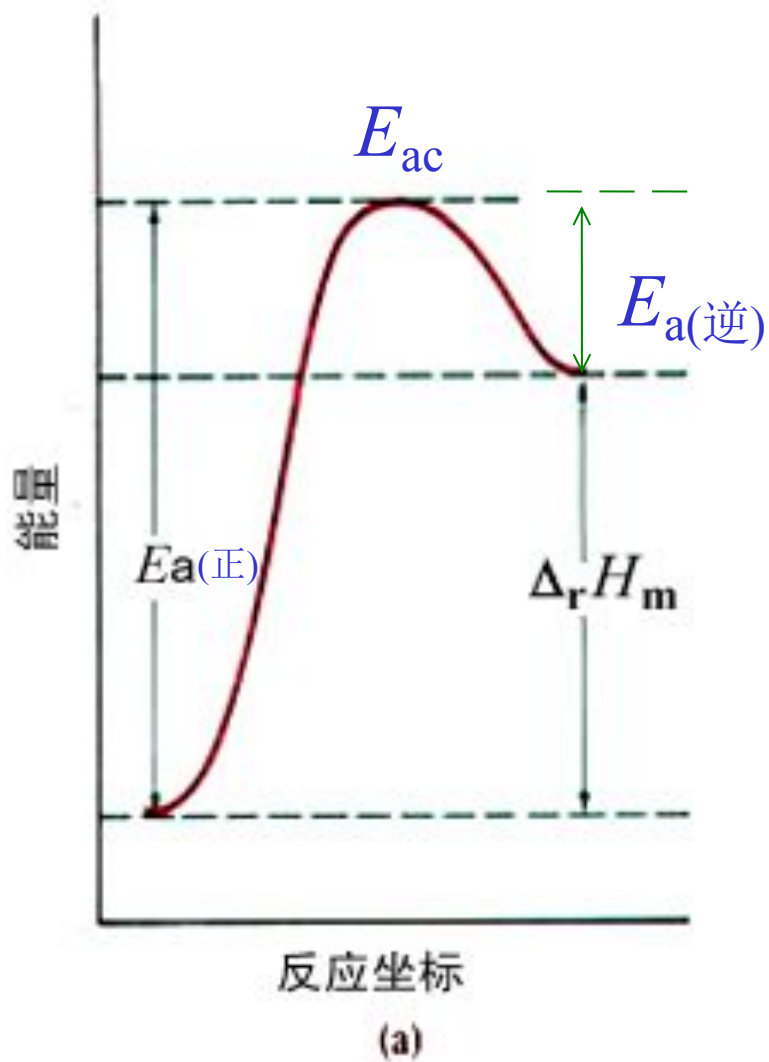


例如反应： $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

其活化络合物为 ，具有较高的势能 $E_{\text{ac}}$ 。它很不稳定，很快分解为产物分子 $\text{NO}_2$ 和 $\text{O}_2$ 。



# 化学反应过程中能量变化曲线



## 反应活化能与热效应关系:

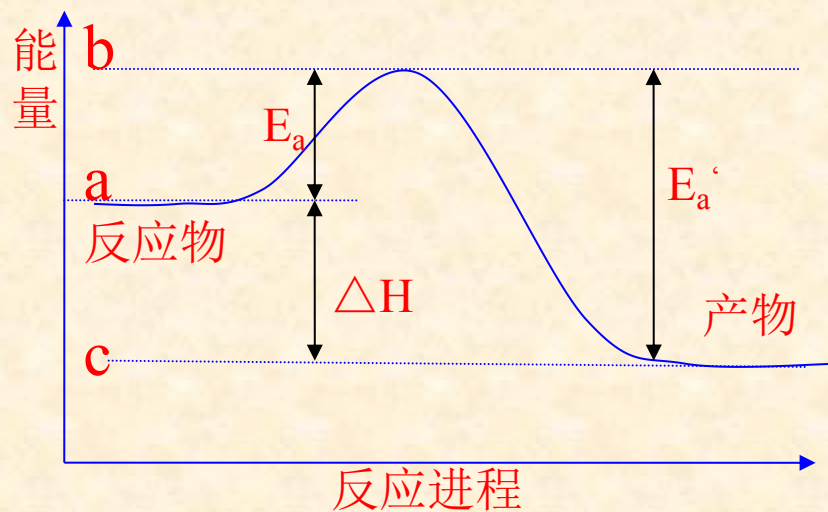
$$\Delta_r H_m = E_{a(\text{正})} - E_{a(\text{逆})}$$

$$E_{a(\text{正})} < E_{a(\text{逆})},$$

$\Delta_r H_m < 0$  , 为**放热**反应;

$$E_{a(\text{正})} > E_{a(\text{逆})},$$

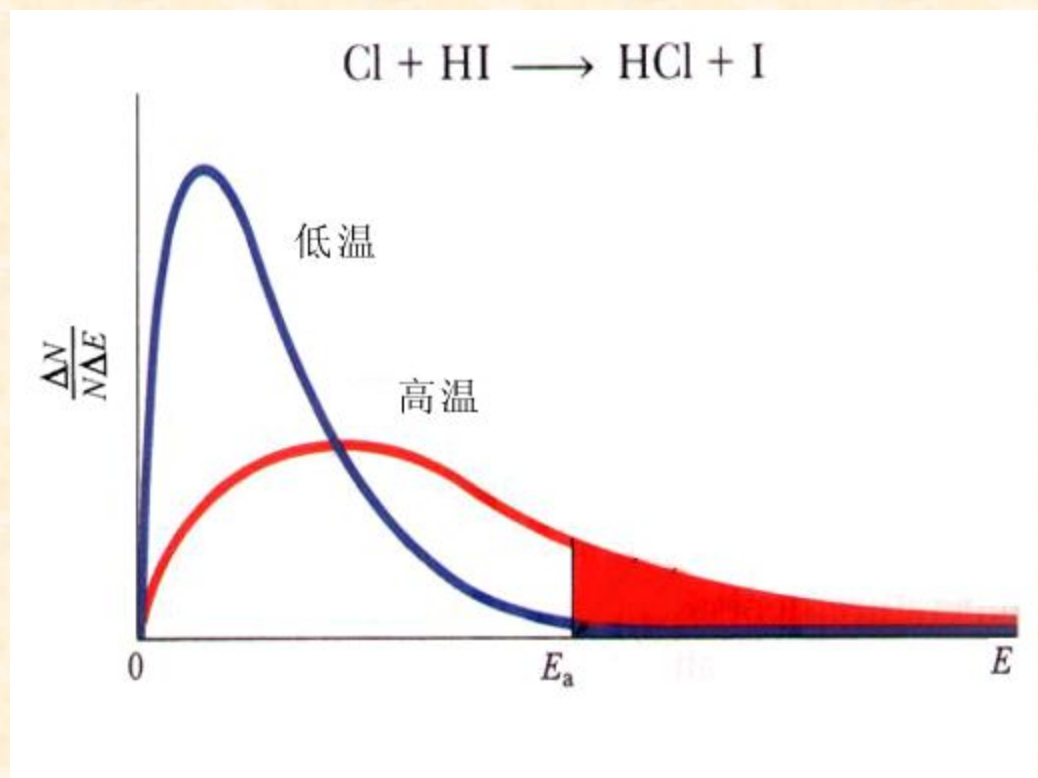
$\Delta_r H_m > 0$  , 为**吸热**反应。



# 浓度和温度对反应速率的影响

浓度影响：当温度一定，某反应的活化能也一定时，浓度增大，分子总数增加，活化分子数随之增多，反应速率增大。

温度影响：当浓度一定，温度升高，活化分子分数增多，反应速率增大。



## 7-6 催化剂对反应速率的影响

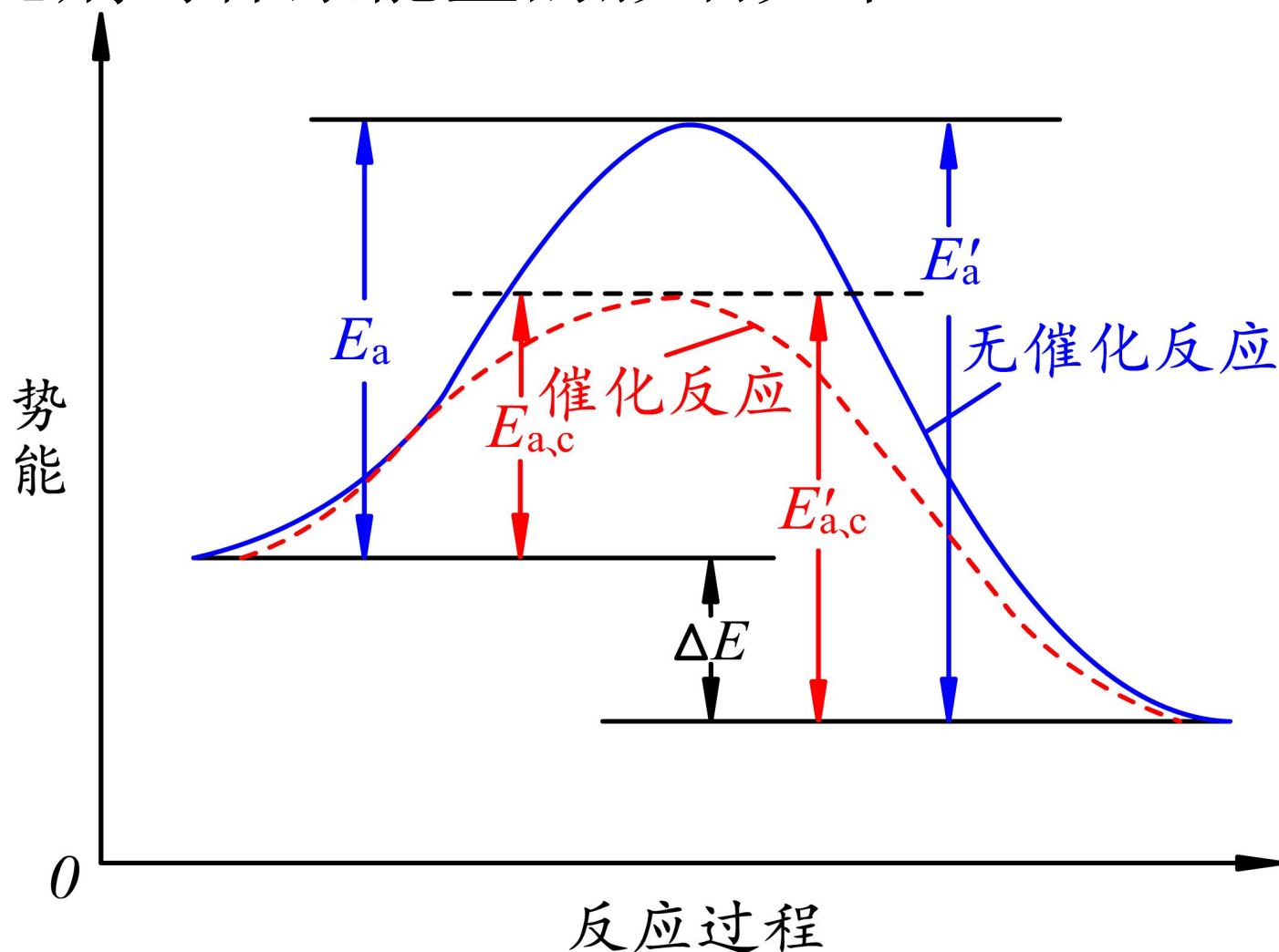
**催化剂**：能够改变反应速度，而其本身的质量，组成和化学性质在反应前后保持不变的物质称为催化剂。凡能加快反应速度的催化剂称作正催化剂。使反应速度减慢的催化剂称作负催化剂。

催化剂能够加快反应速度,是因为催化剂参与了化学反应,改变了反应的途径,降低了反应的活化能,从而使活化分子的百分数增加,反应速度加快.

催化剂具有下述几个**基本特征**：

- 1、只能对热力学上可能发生的反应起作用。
- 2、对于可逆反应来说催化剂同等程度的改变正逆反应的速度，它只能缩短到达平衡的时间，而不能改变平衡状态。
- 3、催化剂只能改变反应的途径，而不能改变反应的方向。
- 4、催化剂不能改变反应的始态和终态，即热效应不变。
- 5、催化剂有特殊的选择性。

催化剂对体系能量的影响如下：



催化反应和无催化反应的势能图



实验结果表明，催化剂参与的分解反应，改变了反应机理，降低了反应活化能，增大了活化分子分数，反应速率显著增大。

