

4.3 化学动力学

★ 4.3.1 化学反应速率

★ 4.3.2 影响反应速率的因素

★ 4.3.3 反应速率理论与反应机理

无机化学

BACK

4.3.1 化学反应速率

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

1. 平均速率

化学反应速度：用在定容条件下单位时间内反应物浓度的减小或生成物浓度的增加来表示. 单位有： $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 等.

平均速率：指在一定条件下，某时间间隔 (Δt) 内反应物或生成物浓度的变化量 $\Delta c(\text{B})$. 单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

数学表达式

$$r = \frac{-\Delta c(\text{B})}{\Delta t}$$

2. 瞬时速率

21世纪高等院校教材

瞬时速率: 指物质B在时间间隔 Δt 趋于无限小时的平均速率的极限值

$$r = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c(\text{B})}{\Delta t} = \frac{dc(\text{B})}{dt}$$

对一般反应: $a\text{A} + b\text{B} = d\text{D} + e\text{E}$ 其用各种物质浓度变化表示的反应速度之间具有如下关系

$$\frac{1}{-a} \frac{dc(\text{A})}{dt} = \frac{1}{-b} \frac{dc(\text{B})}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc(\text{D})}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dc(\text{E})}{dt}$$

对于同一个反应, 采用不同物质浓度变化获得的反应速率 r 值是不同的, 为防止混乱, 引入反应进度来表达反应速率, 得下式:

反应速率

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{\Delta c(B)}{\Delta t} = \frac{\Delta \xi(B)}{\Delta t}$$

浓度
变化量

反应
进度

时间
变化量

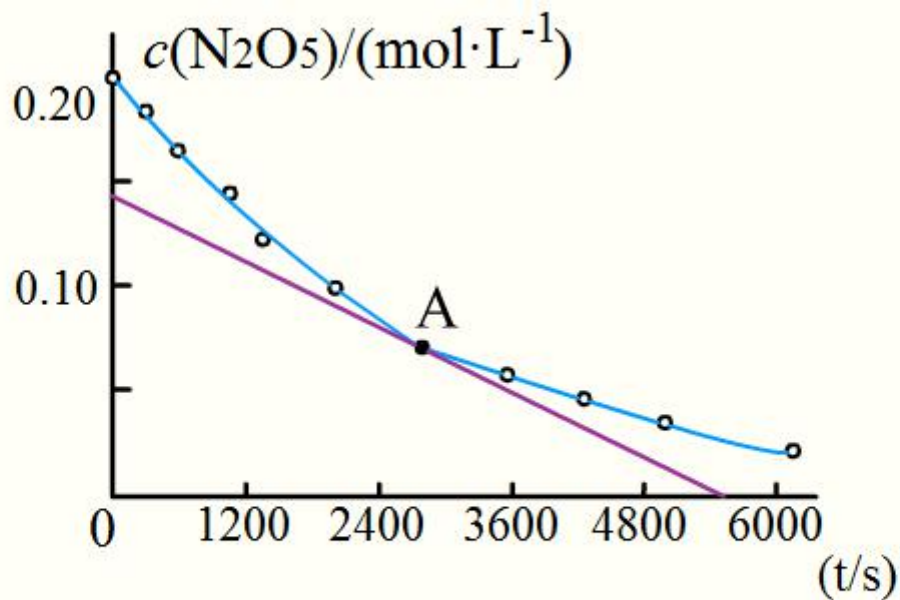
B物质的化学计量数,
生成物为正, 反应物为负

3. 反应速率的测定

21世纪高等院校教材



$\frac{dc_B}{dt}$ 为导数, 它的几何意义是 $c-t$ 曲线上某点的斜率, 即为该点的瞬时速率.



$c(\text{N}_2\text{O}_5) - t$ 关系图

4.3.2 影响反应速率的因素

21世纪高等院校教材

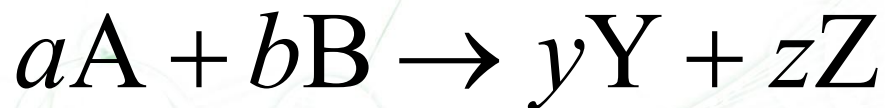
1. 浓度对化学反应速率的影响

1) 速度方程和速度常数

编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

对于一般的化学反应：



反应级数

$$r = kc(A)^m c(B)^n$$

速率方程

瞬时速率

速率常数

反应物浓度

学出版社

速率方程中的各物理量(包括 k , m , n)均由实验数据求算而来,不能直接由反应方程式的书写形式得到(除非该反应注明是基元反应).一般情况下,某物质的反应级数不等于反应方程式中该物质前的系数.

当反应物中有固体,纯液体存在或者在水溶液中进行反应,水又是反应物之一,在书写反应速率方程表达式时,它们的浓度均不写入速率方程表达式中.

思考题

21世纪高等院校教材

4.33 对于反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, 其以 O_3 浓度变化为反应速率表达的速率方程式为:

$$-dc(\text{O}_3)/dt = k(\text{O}_3)^2(\text{O}_2)^{-1}$$

或以 O_2 浓度变化为反应速率表达的速率方程式为:

$$dc(\text{O}_2)/dt = k'(\text{O}_3)^2(\text{O}_2)^{-1}$$

请指出 k 与 k' 值是否相等?为什么?该结论与 k 只是温度的函数是否矛盾?

反应级数

21世纪高等院校教材

在速率方程中, 反应物的浓度指数分别称为反应物A和B的**反应级数**, 各组分反应级数的代数和称该反应的**总反应级数**.

$$\text{反应总级数} = m + n$$

反应级数越大, 表示浓度对反应速率的影响就越大. 反应的总级数一般不超过3, 反应级数也不一定是整数, 也有零级反应.

速率常数 k

21世纪高等院校教材

k 是指在给定条件下,当反应物的浓度为单位浓度 ($1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时的反应速率. k 值大小由反应体系本性决定,与浓度无关,却是温度的函数. 一般温度升高 10K , k 值增大 $2-4$ 倍.

当两个反应的反应级数不同时,比较它们速率常数的大小是毫无意义的. 因为速率方程总级数不同时,速率常数的单位是不同的.

速率常数 k 的单位与反应级数有关,为 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$, 其中 n 为总反应级数.

思考题

21世纪高等院校教材

4.34 反应级数是怎样确定的?反应级数越大,代表什么含义?是否反应级数越大,反应速度也就越大?

4.35 反应速率常数 k 值越大的反应,其反应速度一定大于反应速率常数 k 值小的反应,此说法对吗?为什么?

2) 用实验数据建立速率方程

常用**初速法**进行速率方程的推算，
因为初速率经常是反应的最大速率，
而且反应初始时，生成物浓度很小，
可以排除其对反应速率的影响。

例题

4.36 实验测得反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 在650K时的动力学数据为：

实验编号	$\text{C}(\text{CO})$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{C}(\text{NO}_2)$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{dC}(\text{NO})/\text{dt}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
1	0.025	0.040	2.2×10^{-4}
2	0.050	0.040	4.4×10^{-4}
3	0.025	0.120	6.6×10^{-4}

- (1) 计算并写出反应的速率方程；
- (2) 求650K时的速率常数；
- (3) 当 $c(\text{CO}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{NO}_2) = 0.16 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 求650K时的反应速率。



解：

21世纪高等院校教材

(1) 设速率方程为 $r = kc(\text{CO})^m \cdot c(\text{NO}_2)^n$, 代入数据得

$$2.2 \times 10^{-4} = k \times 0.025^m \times 0.040^n \quad \text{①}$$

$$4.4 \times 10^{-4} = k \times 0.050^m \times 0.040^n \quad \text{②}$$

$$6.6 \times 10^{-4} = k \times 0.025^m \times 0.120^n \quad \text{③}$$

由② ÷ ①得： $m=1$ ；由③ ÷ ①得： $n=1$ ， $k=0.22$

即速率方程为 $r = 0.22 \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{NO}_2)$

(2) 650K时的速率常数 $k = 0.22 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{s}^{-1}$

(3) $r = 0.22 \times 0.10 \times 0.16 = 0.00352 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$



3) 浓度和时间的定量关系

对于一级反应，其速率方程为： $r = k \cdot c(A)$

代入 r 的定义式得： $-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$

一阶积分得 $\ln \frac{c(A_t)}{c(A_0)} = -k \cdot t$

当反应物的浓度达到初始浓度的一半所需的时间叫做**半衰期**，用 $T_{1/2}$ 表示。

一级反应的半衰期： $T_{1/2} = \frac{\ln 1/2}{k} = \frac{0.693}{k}$

例题

21世纪高等院校教材

4.37 多少世纪以来，意大利西北部城市都灵的民众世代深信，在当地有一块麻布是耶稣的裹尸布。因为在这块古老的麻布上似乎有耶稣的影象。为破解这个世纪之谜。1988年，欧美3个实验室里分别独立地从这块麻布上取下50mg作为样品，测得样品中的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值为0.916-0.931，请通过计算说明，这块神秘麻布是否是耶稣的裹尸布？



解： ^{14}C 的半衰期 $T_{1/2}=5720\text{a}$ 。因其衰减反应为一级反应，即：

$$T_{1/2} = \frac{\ln 1/2}{k} = \frac{0.693}{k}$$
$$k = \frac{0.693}{T_{1/2}} = \frac{0.693}{5720} = 1.2 \times 10^{-4} (\text{a}^{-1})$$

把数据代入一级反应浓度与时间的关系式中

$$\ln 0.916 = -1.2 \times 10^{-4} \times t$$

$$\therefore t = 731\text{a} \quad 1988 - 731 = 1257 \approx 1260\text{A. D}$$

$$\ln 0.931 = -1.2 \times 10^{-4} \times t'$$

$$\therefore t' = 596\text{a} \quad 1988 - 596 = 1392 \approx 1390\text{A. D}$$

即都灵麻布的编织年代为公元1260-1390年，由此可以肯定不是耶稣的裹尸布（而耶稣生于公元前6年，死于公元30年）



2. 温度对化学反应速率的影响

21世纪高等院校教材

1) 阿累尼乌斯公式

气体常数

$$R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

T时速率常数

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

绝对温度

或

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

频率因子

活化能

当温度变化范围不大时, 可认为A和E_a与温度无关, 即为常数. 对Arrhenius公式取对数得:

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

显然 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈直线关系, 其斜率为 $-\frac{E_a}{R}$
直线的截距为 $\ln A$ 。

或者

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

温度升高， k 增大。一般反应温度每升高 10°C ， k 将增大2-10倍。

一定温度下，反应的活化能越大，反应速率一般越慢；反之，活化能小的反应，其速率越快。

同一反应，低温时温度对反应速率的影响较高温时大。对不同反应，升高相同温度， E_a 大的反应， k 增大的倍数大，因此升高温度对反应速率慢的反应有明显的加速作用。

4.3.3 反应速率理论与反应机理

1. 碰撞理论简介

无机化学

主 编 章伟光

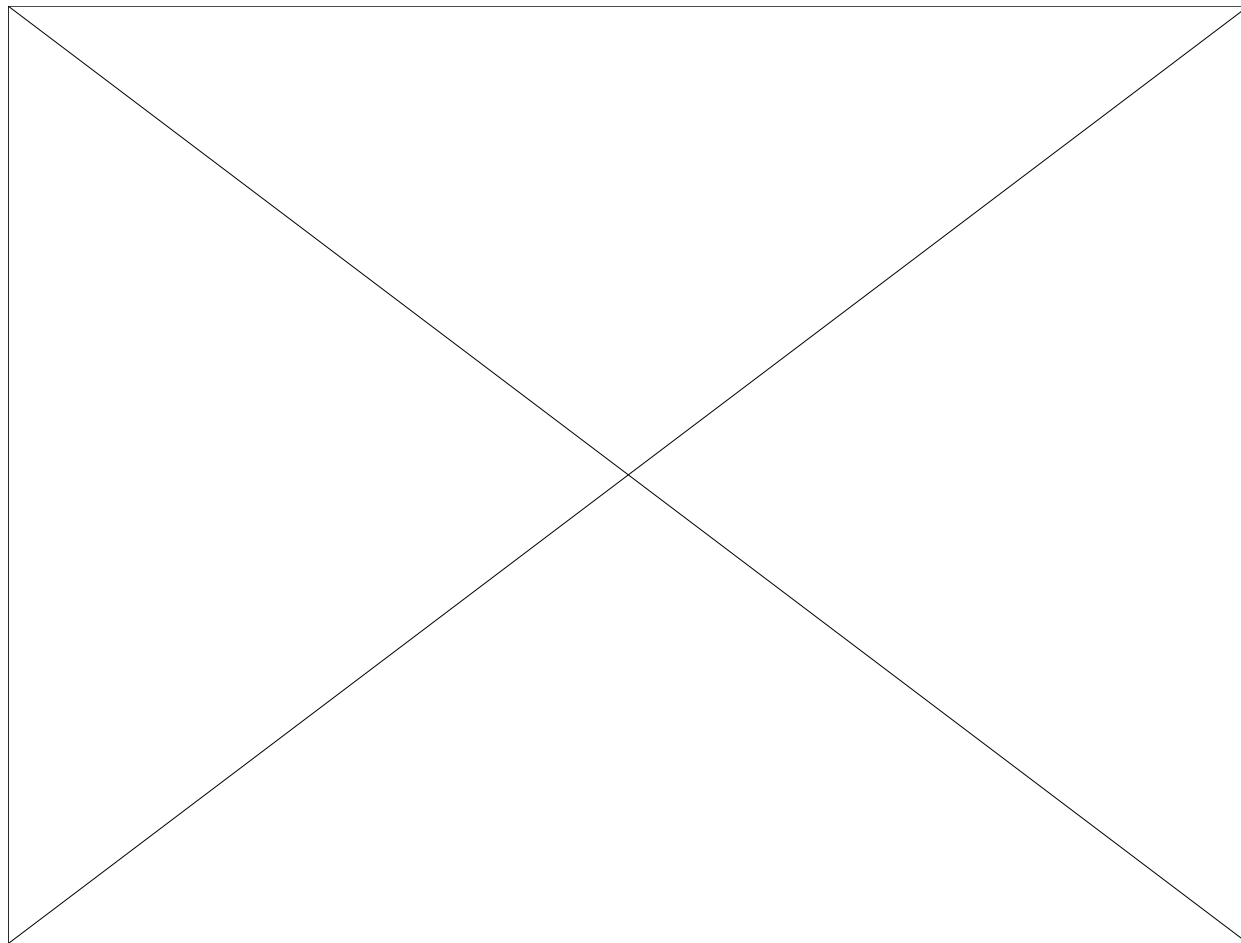
副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 基本观点:

(1) 反应物分子间的相互碰撞是反应进行的先决条件。但在发生的亿万次碰撞中, 只有极少数碰撞是有效的, 我们把这种能发生化学反应的碰撞称为**有效碰撞**。

因此, 化学反应速度也可以表示为单位时间, 单位体积内的有效碰撞次数。

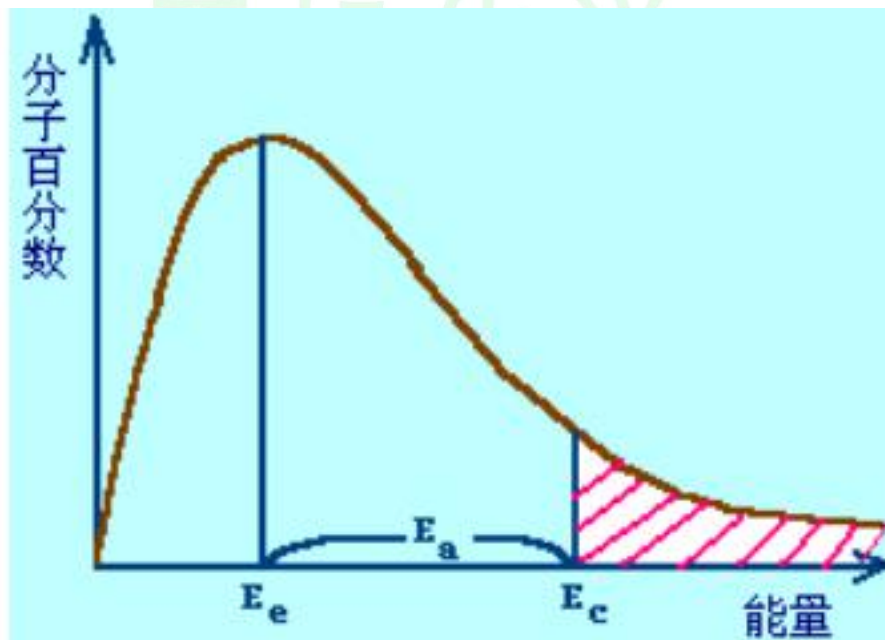
(2) 反应物分子互相碰撞时应有合适的取向，由此引入取向因子参数。



(3) 互相碰撞的分子必须具有足够的能量

21世纪高等院校教材

右图是等温下气体分子的能量分布曲线。 E_e 代表分子的平均能量。只有能量高于 E_c 的分子才能发生有效碰撞。我们把这些分子叫活化分子。



E_c 就是活化分子所具有的最低能量, E_a 为活化能, $E_a = E_c - E_e$

2) 反应速度表达式



其速率表达式：

反应
速率

$$r = Z \cdot P \cdot f$$

频率因子

表示分子
碰撞频率

取向因子

与反应物分
子碰撞时的
取向有关

能量因子

为有效碰撞在
总碰撞数中所
占的百分数

$$f = e^{-E/RT}$$

绝对温度

$$r = Z \cdot P \cdot e^{-E/RT}$$

阿仑尼乌斯
活化能 E_a

气体常数

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

表示活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差

2. 过渡态理论简介

21世纪高等院校教材

无机化学

1) 基本要点

从反应物到产物的反应过程, 必须经过一个高能量的过渡态, 该过渡态分子(又称活化配合物)是不稳定的, 即可分解为原反应物, 又可转化为生成物.

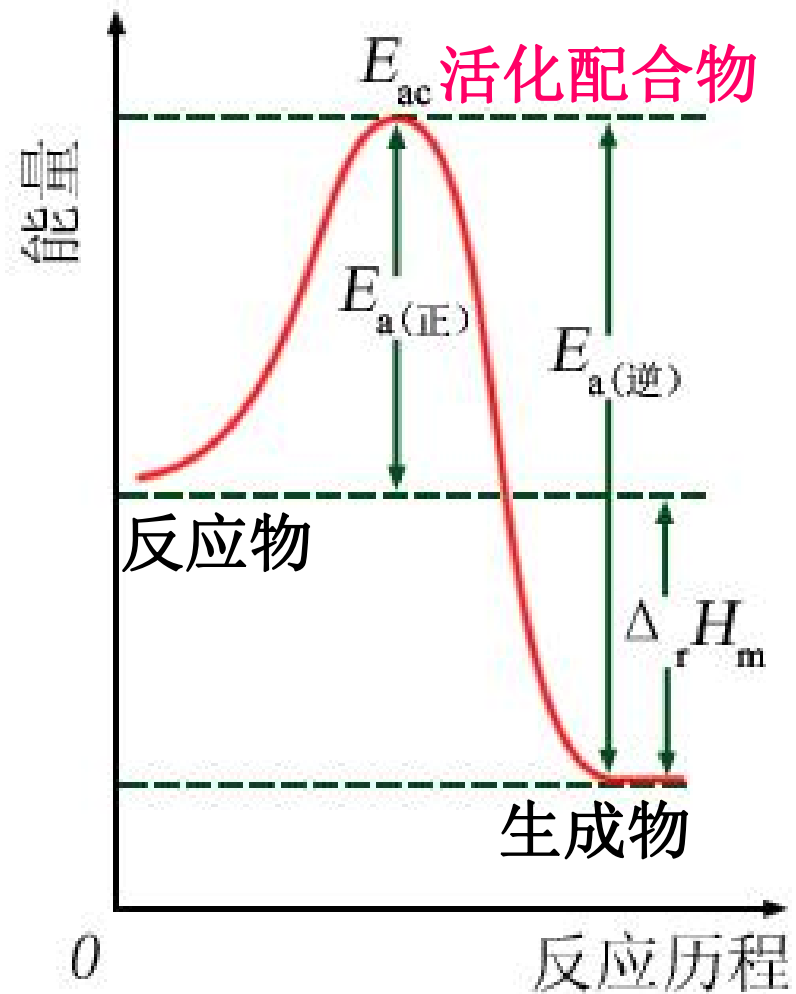
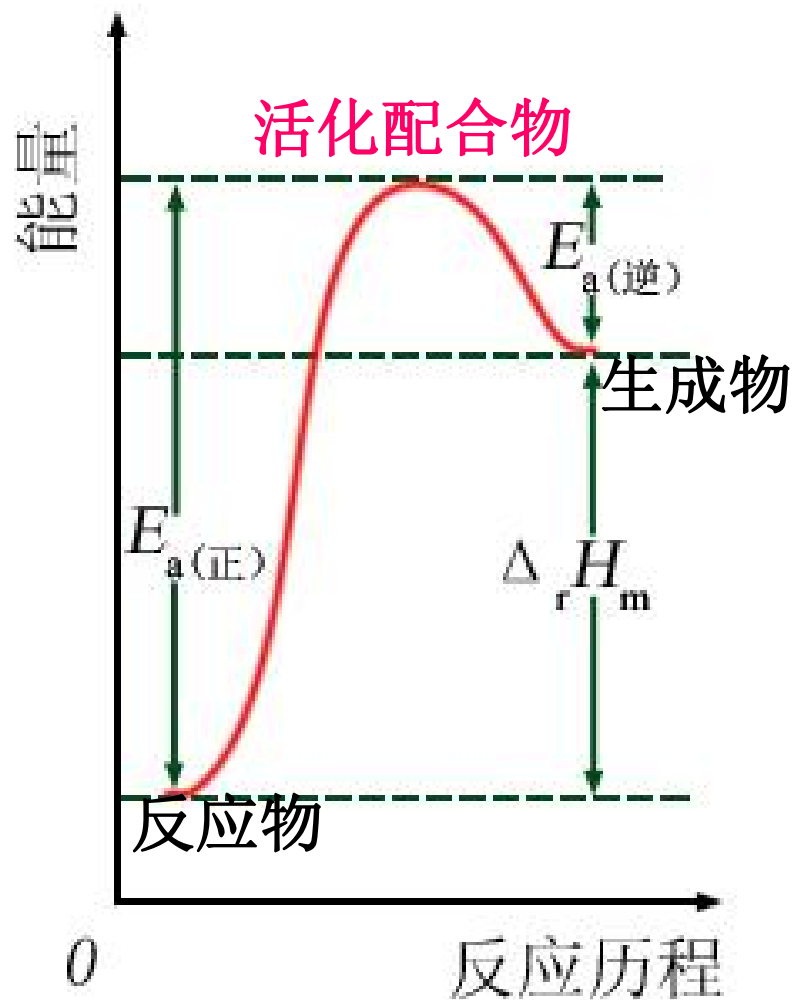
2) 活化配合物对反应速度的影响



(反应物)

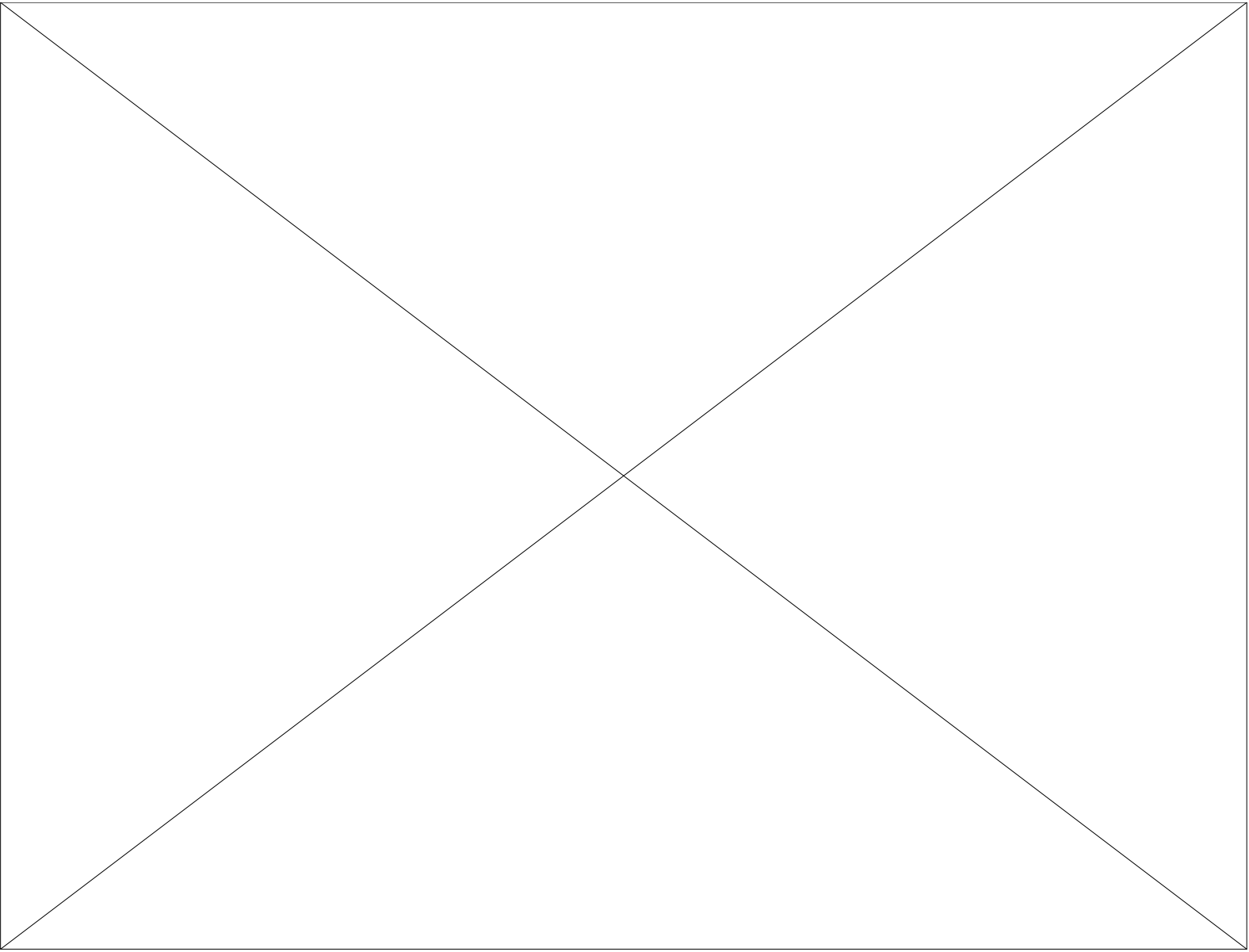
(活化配合物)

(产物)



化学反应过程中能量变化曲线

化学反应速度取决于形成的活化配合物的浓度, 分解百分率以及分解速度.



3) 活化能

21世纪高等院校教材

$$E_a = E^* - E_{\text{反}}$$

正反应
活化能

活化分子
平均能量

反应物分子
平均能量

$$E_a' = E^* - E_{\text{生}}$$

逆反应
活化能

活化分子
平均能量

生成物分子
平均能量

对于基元反应, 其反应热:

$$\Delta H = E_a - E_a'$$

4. 38 已知:

基元反应	正反应活化能 /kJ · mol ⁻¹	逆反应活化能 /kJ · mol ⁻¹
A	70	20
B	16	35
C	40	45
D	20	80
E	20	30

在相同温度时:

- (1) 正反应是吸热反应的是_____;
- (2) 放热最多的反应是_____;
- (3) 正反应速率常数最大的反应是_____;
- (4) 反应可逆性最大的反应是_____;
- (5) 正反应的速率常数k随温度变化最大的是_____。

3. 反应机理

21世纪高等院校教材

化学反应经历的途径叫作**反应机理**(或反应历程)

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 基元和非基元反应

大量事实证明, 绝大多数反应并不是一步就完成, 而是分成几步进行. 因此, 我们**把一步完成的反应称基元反应(又叫简单反应)**, 而由两个或两个以上基元反应构成的化学反应称为**非基元反应(或复杂反应)**.

例如, 氢和碘化合生成碘化氢的反应



主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

- (1) $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$ (快反应)
- (2) $2\text{I} \rightarrow \text{I}_2$ (快反应)
- (3) $\text{H}_2 + 2\text{I} \rightarrow 2\text{HI}$ (慢反应)

由一个基元反应组成的化学反应并不多。因此，一个化学反应方程式，除非特别注明，都是属于化学计量方程式，而不代表基元反应。

化学反应速率的快慢与反应的内在机理有关。其反应速率主要决定于速率最慢的基元反应(称决速步骤)。

2) 反应分子数

反应分子数是从微观上用来说明各反应物分子经碰撞而发生反应的过程中所包括的分子数. 因此, 反应分子数仅对基元反应而言.

按反应物的分子数, 基元反应可以分为三类:

(1) 单分子反应: 主要是分解反应和异构化反应

(2) 双分子反应: 绝大多数基元反应属于双分子反应

(3) 三分子反应: 属于三分子反应的基元反应为数不多, 因为三个质点同时相碰的几率很小.

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

李吉明 吴云影

4.39 实验测得反应 $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ 的速率方程为 $r = kc(A_2)c(B_2)$, 说明此反应是一个双分子反应, 这种说法对吗? 为什么?

解：不对。虽然其速率方程各物质浓度次方的系数与方程式的系数碰巧相同，但不能就此判断其为基元反应，也就不能说是双分子反应。因无论是单分子，还是双或三分子反应，均只针对基元反应而言。

3) 基元反应的速率方程

21世纪高等院校教材

恒温下, 基元反应的反应速率与各反应物浓度系数次方的乘积成正比, 称为基元反应的**质量作用定律**。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

对于基元反应: $aA + bB = dD + eE$

其速率方程式 $r = kc(A)^a c(B)^b$

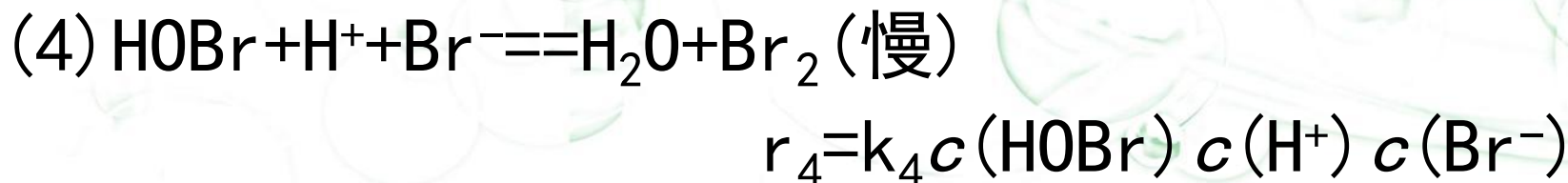
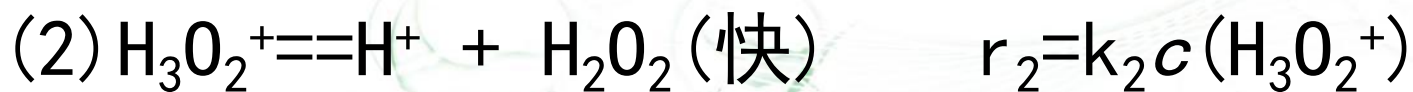
质量作用定律只适用于基元反应, 而对于非基元反应是不适用。

过氧化氢和氢溴酸的反应方程式为：



其速率方程为： $r = k c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+)$

有人通过大量实验提出它的反应机理如下：



假设反应1和2很快达平衡, 则正逆反应速度相等

$$k_1 c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{H}^+) = k_2 c(\text{H}_3\text{O}_2^+)$$

$$\therefore c(\text{H}_3\text{O}_2^+) = (k_1/k_2) c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{H}^+)$$

由于反应的总速度是由机理中速度最慢的一步反应决定, 叫**速控反应**. 一般规律是: **速控步骤前的基元反应对反应速率有贡献, 而速控步后的任何基元反应对反应速率没有贡献. 所以**

无机化学

$$\begin{aligned}r_{\text{总}} &= r_3 = k_3 c(\text{H}_3\text{O}_2^+) c(\text{Br}^-) \\ &= (k_1 k_3 / k_2) c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+) \\ &= k c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+)\end{aligned}$$

因此，该反应机理的解释是合理的。

4. 催化剂与催化作用

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

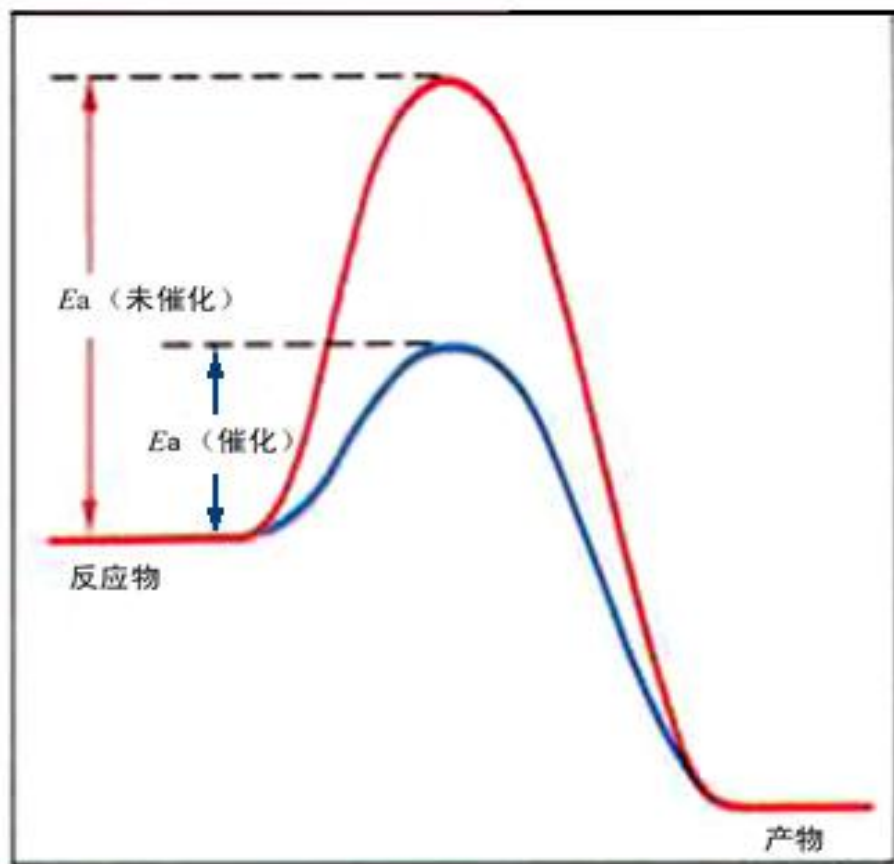
1) 催化剂的定义

凡能改变反应速率而本身的组成和质量在反应前后保持不变的物质称为**催化剂**。催化剂这种能改变反应速度的作用叫**催化作用**。

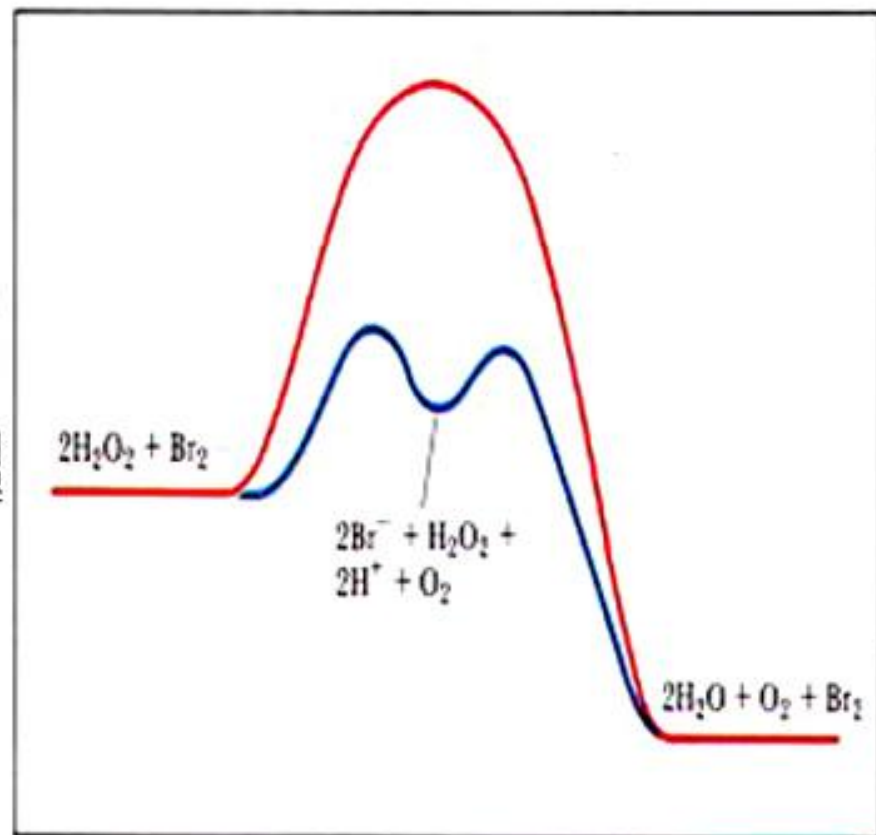
一般称加快反应速率的为**正催化剂**，
减慢反应速率的为**负催化剂**。

2) 催化剂的催化机理

催化剂为什么能改变化学反应速度呢？许多实验测定指出：催化剂之所以能加速（或减慢）反应速度，是因为它参与了反应过程，改变了原来反应的途径，降低（或升高）了反应的活化能。



反应坐标



反应坐标

催化剂对反应活化能的影响

3) 催化剂对体系性质的影响

1. 催化剂对反应速度的影响是通过改变反应机理(达到减小或增大活化能,从而增大或减小 k 值)来实现的.
2. 催化剂不改变反应的始态和终态,只改变反应达到平衡的时间,即**不能改变平衡常数和平衡状态**. 催化剂的使用纯属动力学问题.

3. 催化剂同等程度加快(减慢)正, 逆反应的速度

4. 催化剂只能加(减)速热力学上认为可以发生的反应(即 $\Delta_r G < 0$). 而对于热力学上不能发生的反应, 使用任何催化剂都是徒劳的. 即催化剂只能改变反应途径而不能改变反应的自发方向.

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

4.40 填表回答问题

影响因素	反应速度	速度常数k	活化能	活化分子百分数
浓度				
温度				
总压力				
催化剂				

化学动力学小结

21世纪高等院校教材

无机化学

1. 重点掌握有关反应级数，速度常数和速度方程的概念和性质以及计算方法。
2. 掌握温度对反应速率的影响规律。
3. 掌握催化剂的性质以及对化学平衡，反应速度和反应方向的影响规律。
4. 掌握速率理论和基元反应的基本概念。