

物理化学(下)课程电子教案

华南师范大学物理化学研究所

物理化学

第十一章

化学

动力学(一)

第一章 化学动力学基础(一)

11.1 化学动力学的任务和目的

11.2 化学反应速率表示法

11.3 化学反应的速率方程

11.4 具有简单级数的反应

11.5 几种典型的复杂反应

11.6 温度对反应速率的影响

11.7 活化能对反应速率的影响

11.8 链反应

11.9 拟定反应历程的一般方法

11.1 化学动力学的任务和目的

→ 化学热力学的研究对象和局限性

→ 化学动力学的研究对象

→ 化学动力学发展简史

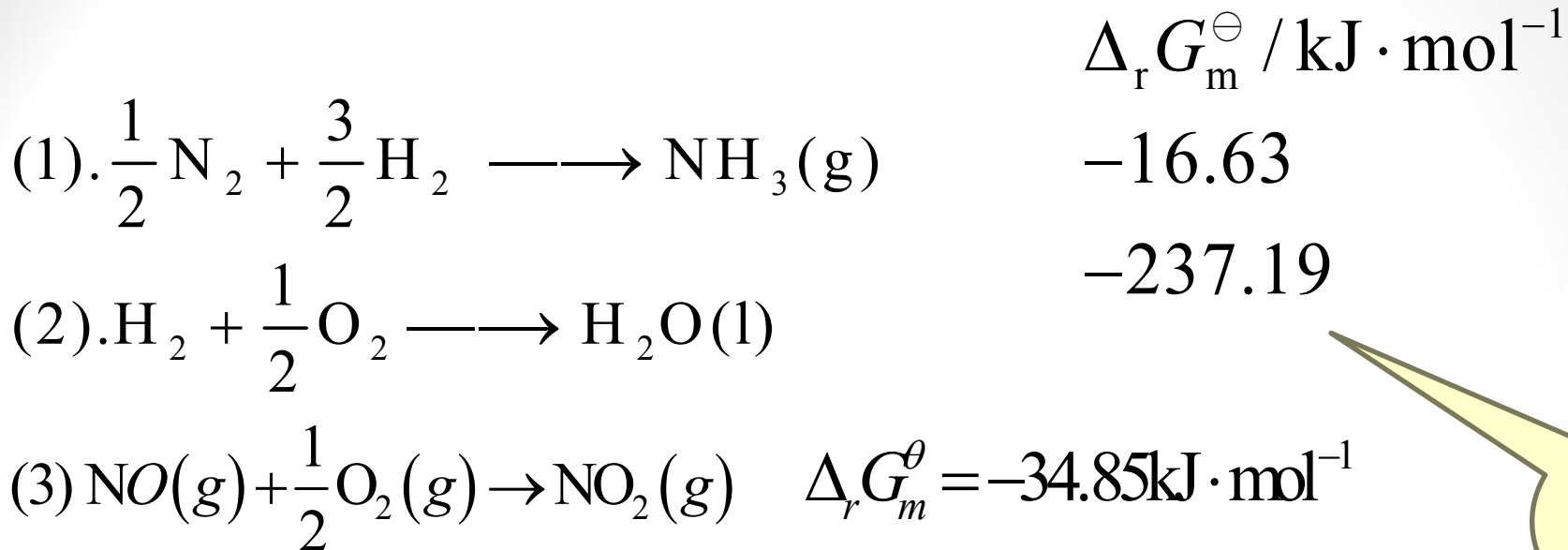
11.1 化学动力学的任务和目的

化学热力学的研究对象和局限性

在化学热力学的学习中已经指出：热力学通过对过程的始态、终态和过程进行方式的研究，从静态角度去研究化学反应，它只回答在给定的条件下，反应进行时的能量转换、方向和限度，以及外界条件对化学平衡的影响，而不考虑时间因素。

化学热力学只能预测反应的可能性，但无法预料反应能否发生？反应的速率如何？反应的机理如何？

11.1 化学动力学的任务和目的



那个反应趋势更大?

上述反应中，**反应（3）以明显的速率进行。**

反应（2）氢气与氧气化合成水的反应，但常温下几乎不能发生反应，若改变反应条件，如升高温度到1073K，反应则以爆炸的形式瞬时完成，如果选用合适的催化剂（例如用铂作为催化剂），则氢气与氧气在常温常压下也可以以较快的速率反应生成水。利用反应所释放的能量可将化学能转化为电能，即设计为氢氧燃料电池。

反应（1）合成氨反应，在高温773K、高压 $3 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 下，最大转化率为26%，但是如果不加催化剂，这个反应的速率非常之慢，不能应用于工业生产。铁虽然可以作为催化剂催化合成氨反应，但却需要在高温高压下进行。

11.1 化学动力学的任务和目的

化学动力学的研究对象

化学动力学研究化学反应的速率和反应的机理以及温度、压力、催化剂、溶剂和光照等外界因素对反应速率的影响，把热力学的反应可能性变为现实性。

化学动力学主要研究内容包括：

1. 确定化学反应速率以及浓度、温度、催化剂、介质、光能等因素对反应速率的影响，从而了解化学反应速率的基本规律，为人们提供和选择最合适的反应条件，使化学反应按所希望的速率进行。
2. 研究化学反应的机理，即确定从反应物到产物所经过的具体历程，找出决定反应速率的关键步骤，揭示化学反应过程的本质，从而控制化学反应过程，以满足生产和科学技术的需要。

身边的化学反应动力学应用

- 在生产实践和科学实验中，人们遇到的对反应速率的控制问题是多方面的：
 - 例如：炼钢、煅烧水泥、合成塑料、树脂等，希望反应速率尽可能快，多出产品，提高生产率。但在某些场合下，如对于铁的生锈、橡胶或塑料的老化、染料的褪色等，又希望反应速率尽可能慢些，减少损失。
 - 最适宜反应温度的计算；反应机理的研究；转化率与时间的关系
 -
- 化学动力学涉及多个不同学科领域的基础与应用研究
 - 例如：食物置于冰箱保鲜；药物保质期的计算；温度对药物稳定性的影响；古代化石年轮的确定；大气层中的光催化反应与臭氧层的形成与破坏；爆炸与链反应；酶催化反应与食品保鲜、食品生产
 -

化学动力学的发展与百年诺贝尔化学奖

摘自《今日化学》第20卷第1期 姚兰英 彭蜀晋

- 百年来诺贝尔化学奖的颁奖历程中,有13次颁发给了22位直接对化学动力学发展做出巨大贡献的科学家工作者.
- 13次诺贝尔化学奖的颁发展现了化学动力学研究领域和研究方法及技术手段的变化发展历程。
- 百年来化学动力学历经的三大发展阶段:
宏观反应动力学阶段、
元反应动力学阶段
微观反应动力学阶段

宏观反应动力学阶段

- 化学动力学作为一门独立的学科,它的发展历史始于质量作用定律的建立。
- 宏观反应动力学阶段是研究发展的初始阶段,大体上是从19世纪后半叶到20世纪初,主要特点是改变宏观条件,如温度、压力、浓度等来研究对总反应速率的影响,其间有3次诺贝尔化学奖颁给了与此相关的化学家。
-
- 这一阶段的主要标志是质量作用定律的确立和阿伦尼乌斯公式的提出。

宏观反应动力学阶段

- 1850年, Wilhelmy通过研究蔗糖的水解反应得出了一级反应的速率方程。1867年, Guldberg和Waage在总结了大量实验的基础上提出了**质量作用定律**。
- 19世纪80年代, van' t Hoff及Arrhenius在对质量作用定律所进行的研究中, 进一步提出了**有效碰撞、活化分子及活化能**的概念。但后来证明, 质量作用定律只是描述基元反应动力学行为的定理, 在总包反应层次上并不正确。
- van' t Hoff对化学反应中反应物浓度与反应速率之间的关系进行了明确的阐述, 并提出了化学反应具有可逆性的概念。他还从热力学角度提出了化学反应中大量分子与温度之间的近似规律。van' t Hoff由于对**化学动力学和溶液渗透压的首创性研究而荣获了1901年的首届诺贝尔化学奖**。

宏观反应动力学阶段

- 1889年, Arrhenius提出了关于化学反应速率的Arrhenius公式, 即著名的化学反应速率指数定律: $k = A e^{-E_a / RT}$ 。这个公式所揭示的物理意义使化学动力学理论迈过了一道具有决定意义的门槛。1903年, Arrhenius因提出电离学说获得了第3届诺贝尔化学奖。
- 在宏观反应动力学阶段为化学动力学的发展做出了巨大贡献的还有Ostwald。他初步确立了研究反应速率全过程的实验方法和理论基础, 把Arrhenius的电离理论应用到酸碱对反应速率的研究上, 提出了酸中的氢离子和碱中的氢氧根离子对反应起催化作用的新机理, 使实验方法与理论建构更为紧密。1909年, Ostwald因研究催化和化学平衡、反应速率的基本原理而荣获诺贝尔化学奖, 并被人们誉为“物理化学之父”。
- van't Hoff、Arrhenius和Ostwald 3人所提出的电离学说、电解质溶液理论、化学平衡和化学反应速率理论奠定了化学动力学的理论基础, 成为物理化学发展的重要里程碑。

元反应动力学阶段

元反应动力学阶段始于20世纪初至20世纪50年代前后, 这是宏观反应动力学向微观反应动力学过渡的重要阶段。

- 主要贡献是反应速率理论的提出、链反应的发现、快速化学反应的研究、同位素示踪法在化学动力学研究上的广泛应用以及新研究方法和新实验技术的形成, 由此促使化学动力学的发展趋于成熟。
- 此阶段有3次诺贝尔化学奖颁给了对化学动力学发展做出贡献的化学家。
- 1943年Hevesy因利用同位素作示踪物研究化学反应过程荣获诺贝尔化学奖。
- 1956 Semenov和Hinshelwood因研究化学反应的机理而获得年度诺贝尔化学奖。
- 1967年度Eigen、Norrish和Porter也因通过极短能量脉冲导致平衡移动来研究快速的化学反应而获得诺贝尔化学奖

微观反应动力学阶段

- 微观反应动力学阶段是20世纪50年代以后化学动力学发展的又一新阶段。这一阶段最重要的特点是研究方法和技术手段的创新,特别是随着分子束技术和激光技术在研究中的应用而开创了分子反应动力学研究新领域,带来了众多的新成果。
- 从1986年到2002年的10多年间就有7次诺贝尔化学奖颁给了与此相关的化学家,可见其前沿性和创新性。

微观反应动力学阶段

- 1981年福井谦一和Hofmann也因各自独立地发表“**化学反应过程的理论**”研究结果分享了年度的诺贝尔化学奖。
- 1983年Taube因关于**电子转移反应机理**,特别是**金属复合物中的电子转移反应机理**的研究获得年度的诺贝尔化学奖。
- 1986年, Herschbach、李远哲和Polanyi因对**化学基元过程动力学的贡献**而分享了诺贝尔化学奖。
- 这也标志着国际学术界对此领域的重视以及对1955~1986年期间取得成就的肯定,是分子反应动力学发展的又一重要里程碑。

微观反应动力学阶段

- 1992年Marcus在**化学体系电子转移反应理论**研究方面的贡献独享了年度诺贝尔化学奖
- 1995年Crutzen、Molina和Rowland因在**大气化学, 尤其是臭氧的形成和分解的研究**方面做出的杰出贡献而被授予年度诺贝尔化学奖。
- 1998年Kohn的**密度泛函理论**和Pople的发展量子化学的**计算方法**共同获得了年度诺贝尔化学奖
- 1999年Zewail也因用**飞秒化学**研究**化学反应的过渡态**而获得了年度的诺贝尔化学奖。

11.2 化学反应速率表示法

☞ 反应速度与速率

☞ 平均速率

☞ 瞬时速率

☞ 反应进度

☞ 转化速率

☞ 反应速率

☞ 绘制动力学曲线

反应速度和速率

速度 Velocity 是矢量，有方向性。

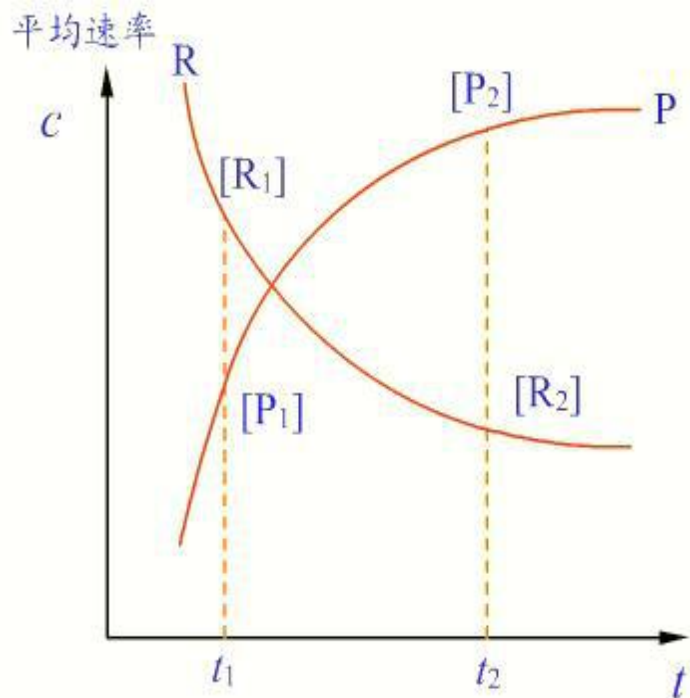
速率 Rate 是标量，无方向性，都是正值。

例如: $R \longrightarrow P$

速度 $\frac{d[R]}{dt} < 0$ $\frac{d[P]}{dt} > 0$

速率 $\frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} > 0$

平均速率

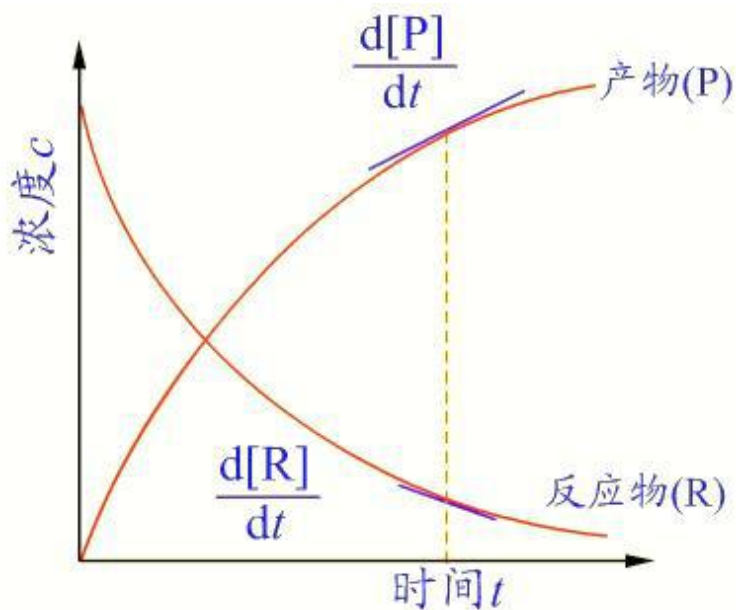


$$\bar{r}_R = \frac{-([R]_2 - [R]_1)}{t_2 - t_1}$$

$$\bar{r}_P = \frac{([P]_2 - [P]_1)}{t_2 - t_1}$$

它不能确切反映速率的变化情况，只提供了一个平均值，用处不大。

瞬时速率



反应物和产物的浓度随时间的变化



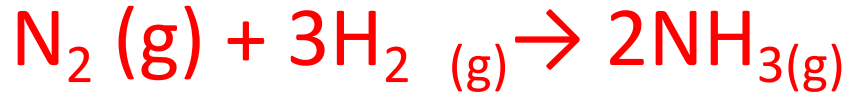
$$r_{\text{R}} = \frac{-d[\text{R}]}{dt}$$

$$r_{\text{P}} = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

在浓度随时间变化的图上，在时间 t 时，作交点的切线，就得到 t 时刻的瞬时速率。显然，反应刚开始，速率大，然后不断减小，体现了反应速率变化的实际情况。

瞬时速率

用反应物浓度或生成物浓度随时间的变化表示反应速率



$$r_{\text{N}_2} = -\text{d}[\text{N}_2] / \text{d}t$$

$$r_{\text{H}_2} = -\text{d}[\text{H}_2] / \text{d}t$$

$$r_{\text{NH}_3} = \text{d}[\text{NH}_3] / \text{d}t$$

$$r_{\text{N}_2} \neq r_{\text{H}_2} \neq r_{\text{NH}_3}$$

$$-\frac{\text{d}[\text{N}_2]}{\text{d}t} = -\frac{1}{3} \frac{\text{d}[\text{H}_2]}{\text{d}t} = \frac{1}{2} \frac{\text{d}[\text{NH}_3]}{\text{d}t}$$

由于化学反应方程式中反应物和生成物计量系数的不同，用不同物质表示的反应速率值也不相同

如何使反应速率表示与所选用的物质无关？

反应速率 (rate of reaction)

通常的反应速率都是指定容反应速率，它的定义为

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

$$\left(\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \right)$$

$$= \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B / V}{dt}$$

$$= \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

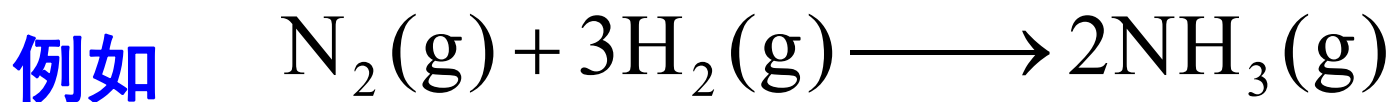
速率的单位

$$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

对任何反应： $eE + fF = gG + hH$

$$r = -\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = -\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

化学反应速率



$$r = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

(1) 反应速率总为正值； (2) 反应速率与所选的物质无关，但与方程式的书写方式有关

如果用压力表示

$$r_p = -\frac{dp_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} \quad \text{速率单位} \quad \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$p_B = c_B RT$$

$$dp_B = RT dc_B$$

$$r_p = r_c RT$$

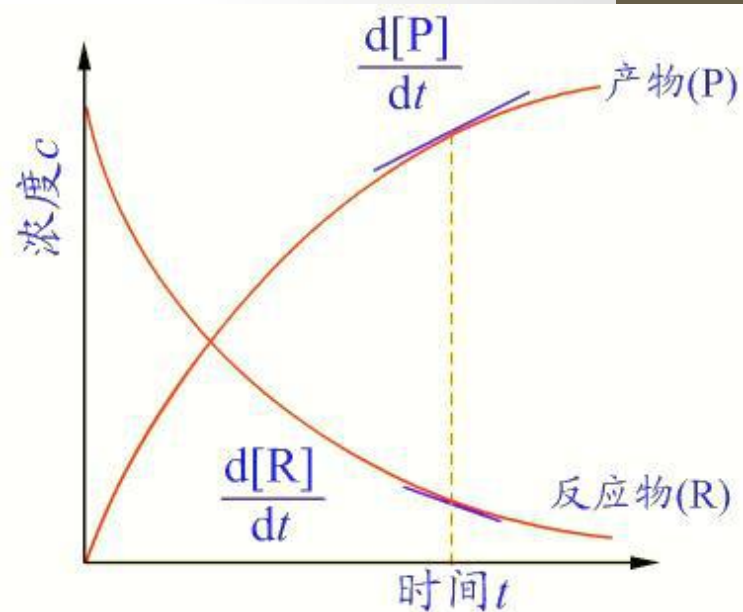
绘制动力学曲线

动力学曲线就是反应中各物质浓度随时间的变化曲线。有了动力学曲线才能在 t 时刻作切线，求出瞬时速率。

测定不同时刻各物质浓度的方法有：

(1) 化学方法

不同时刻取出一定量反应物，设法用骤冷、冲稀、加阻化剂、除去催化剂等方法使反应立即停止，然后进行化学分析。



反应物和产物的浓度随时间的变化

绘制动力学曲线

(2) 物理方法

用各种物理性质测定方法(旋光、折射率、电导率、电动势、粘度等)或现代谱仪(IR、UV-VIS、ESR、NMR、ESCA等)监测与浓度有定量关系的物理量的变化,从而求得浓度变化。物理方法有可能做**原位反应**。

化学反应的速率是千差万别的,烈性炸药的爆炸常在刹那之间完成;不发生氧化态变化的离子反应(如酸碱中和)在瞬间反应完毕,而生成沉淀的离子反应(如 Ag^++Cl^-)常常需要几秒钟才能全部完成反应,至于发生氧化还原的离子反应(如 $\text{Fe}^{3+}+\text{Sn}^{2+}$)则进行得相当慢;有机分子之间的反应一般都比较缓慢;氢和氧气在室温下进行的反应速率几乎无法察觉。即使同一反应,若条件不同,反应速率也会有明显的差别,浓度、压力、温度、催化剂、光照等都是影响反应速率的重要因素。

例如： N_2O_5 的恒容分解反应



每分解1 mol N_2O_5 生成5 mol 气体产物，因而随着反应的进行，系统的压力会增加，压力的增大速率代表了反应的速率。因而**测量反应过程中压力的变化便可以跟踪反应的进程。**



由于反应中不产生压力效应，无法采用压力测定法，在这种情形下可以采用其它物理方法去监测系统内某一组分的浓度变化，例如**可用溴的可见光吸收光谱去监测反应的进行情形。**

11.3 化学反应的速率方程

☞ 速率方程

☞ 基元反应

☞ 质量作用定律

☞ 总包反应

☞ 反应机理

☞ 反应分子数

☞ 反应级数

☞ 反应的速率系数

☞ 准级数反应

速率方程(rate equation of chemical reaction)

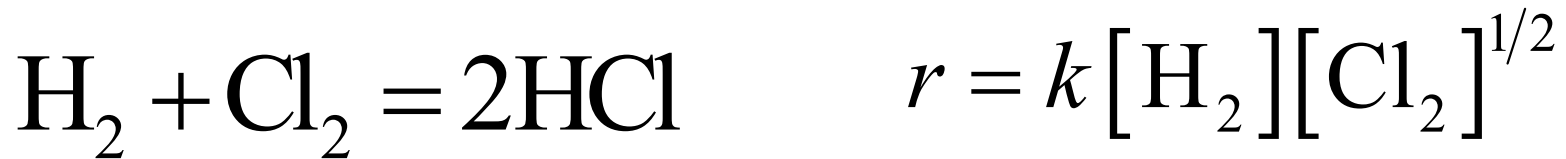
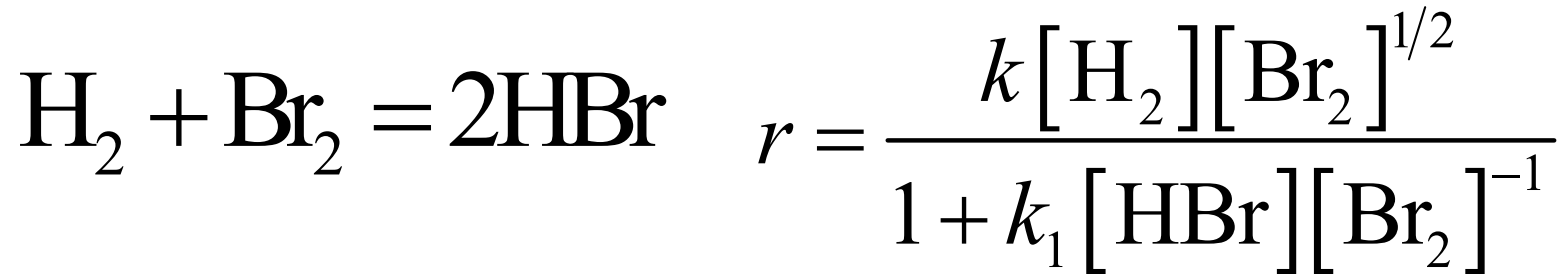
速率方程又称**动力学方程**。它表明了反应速率与浓度等参数之间的关系或浓度等参数与时间的关系。速率方程可表示为**微分式或积分式**。

例如： $r = dx / dt$ $r = k[A]$

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$$

速率方程式所反映的是在反应的真实过程中，浓度对反应速率的影响关系，是根据实验事实确定的，而不能简单地根据化学计量方程式书写。因为化学计量方程式只表明反应的始态和终态，反映了它们之间的计量关系，而不能反映反应所经过的真实过程。

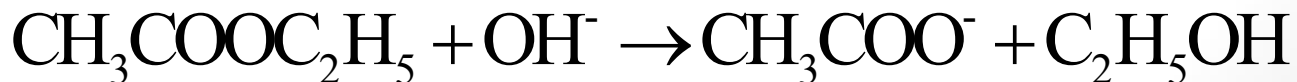
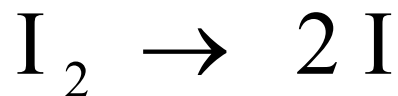
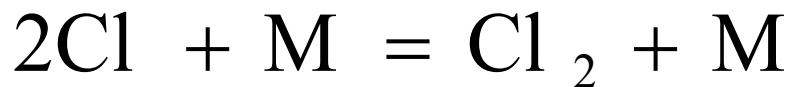
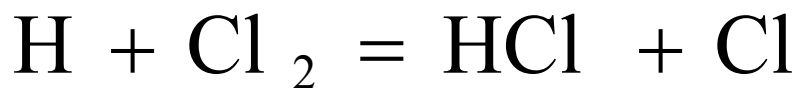
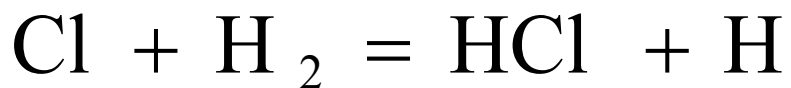
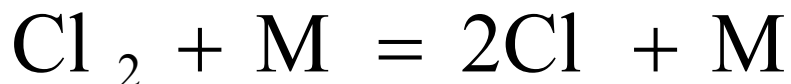
例如：



基元反应 (elementary reaction)

基元反应简称元反应，如果一个化学反应，反应物分子在碰撞中相互作用直接转化为生成物分子，这种反应称为元反应。

例如：



基元反应速率方程与质量作用定律

对于**基元反应**，反应速率与反应物浓度的幂乘积成正比。幂指数就是基元反应方程中各反应物的系数。这就是**质量作用定律**，它只适用于基元反应。

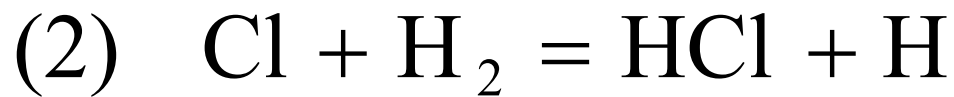
例如：

基元反应

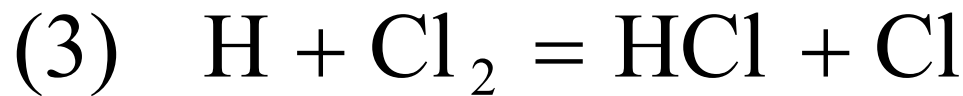
反应速率 r



$$k_1[\text{Cl}_2][\text{M}]$$



$$k_2[\text{Cl}][\text{H}_2]$$



$$k_3[\text{H}][\text{Cl}_2]$$

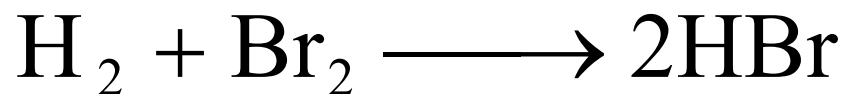
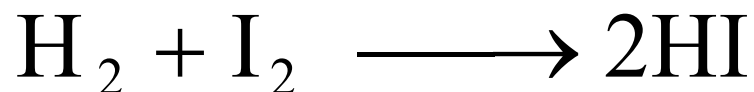


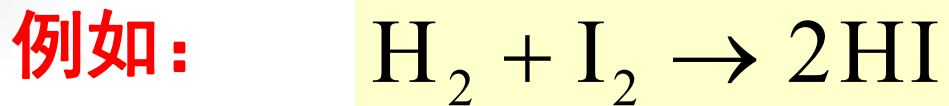
$$k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}]$$

总包反应 (overall reaction)

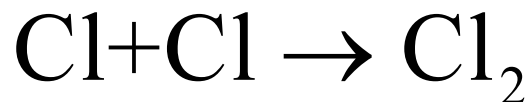
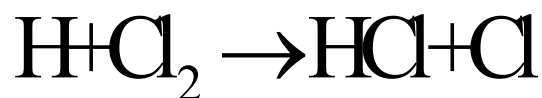
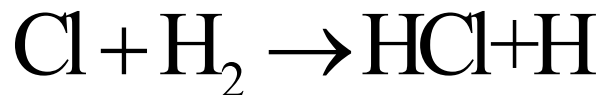
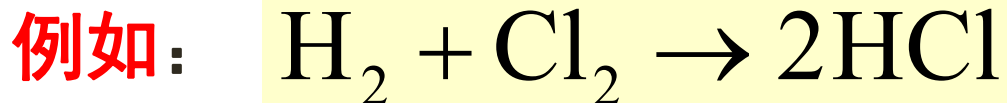
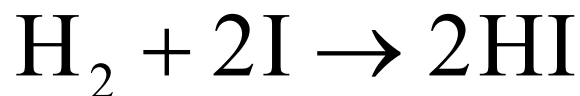
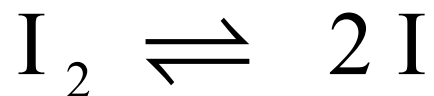
通常所写的化学方程式只代表反应的化学计量式，而并不代表反应的真正历程。如果一个化学计量式代表了若干个基元反应的总结果，那这种反应称为**总包反应或总反应**。

例如，下列反应为总包反应：





由两个基元反应组成的总包反应，它所包含的基元反应是



反应机理的确定是动力学的研究内容之一

反应机理 (reaction mechanism)

反应机理又称为**反应历程**。在总反应中，连续或同时发生的所有基元反应称为反应机理，在有些情况下，反应机理还要给出所经历的每一步的立体化学结构图。

同一反应在不同的条件下，可有不同的反应机理。了解反应机理可以**掌握反应的内在规律**，从而更好的驾驭反应。

总包反应速率方程

- 总包反应的速率方程由实验确定. 化学反应速率与反应物浓度的幂乘积成正比。
- 幂指数 α 、 β 由实验确定.



$$r = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

对于基元反应和非基元反应，反应速率均可表示为与反应物浓度的幂乘积成正比。所不同的是幂指数。对于基元反应幂指数为基元反应方程式中各反应物的系数。对于非基元反应则由实验确定。

反应的速率系数 (rate coefficient of reaction)

速率方程中的比例系数 k 称为反应的速率系数。

它的物理意义是当反应物的浓度均为单位浓度时 k 等于反应速率，因此它的数值与反应物的浓度无关。在催化剂等其它条件确定时， k 的数值仅是温度的函数。

k 的单位随着反应级数的不同而不同。

反应的速率系数 $aA + bB \rightarrow dD + eE$

基元反应 $r = k c_A^a c_B^b$ 比例系数k 即反应速率系数

非基元反应 $r = k [A]^\alpha [B]^\beta$ $[\text{浓度}]^{1-a-b} \cdot [\text{时间}]^1$

$$K_c = K_p (RT)^{n-1}$$

基元反应

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^a c_B^b$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A^a c_B^b$$

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{dc_A/dt}{dc_B/dt}$$

$$\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt}$$

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{a}{b}$$

同理

$$K = \frac{k_A}{a} = \frac{k_B}{b} = \frac{k_D}{d} = \frac{k_E}{e}$$

反应级数

速率方程中各反应物浓度项上的指数称为该反应物的级数；

所有浓度项指数的代数和称为该反应的总级数，通常用 n 表示。 n 的大小表明浓度对反应速率影响的大小。

反应级数可以是正数、负数、整数、分数或零，有的反应无法用简单的数字来表示级数。

反应级数是由实验测定的。

反应级数

例如:

$$r = k_0$$

零级反应

$$r = k[A]$$

一级反应

$$r = k[A][B]$$

二级,对A和B各为一级

$$r = k[A]^2[B]$$

三级,对A为二级,对B为一级

$$r = k[A][B]^{-2}$$

负一级反应

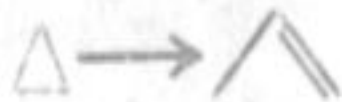
$$r = k[A][B]^{1/2}$$

1.5级反应

$$r = k[A][B]/(1 - [B]^{1/2})$$

无简单级数

例如：环丙烷转化为丙烯的反应

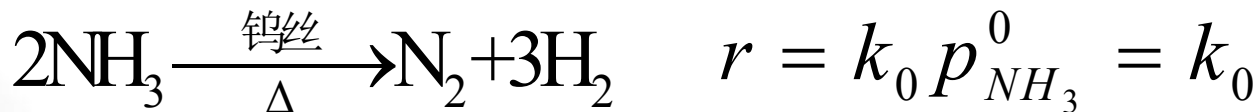
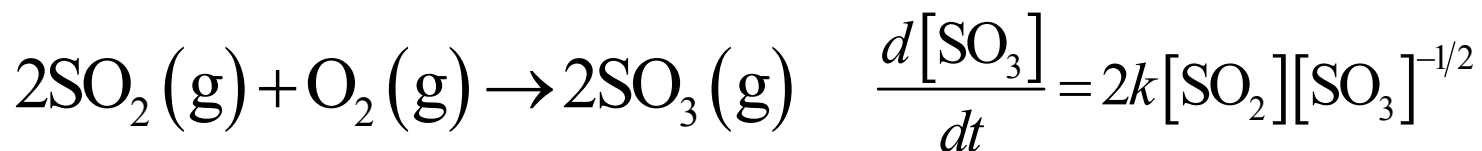
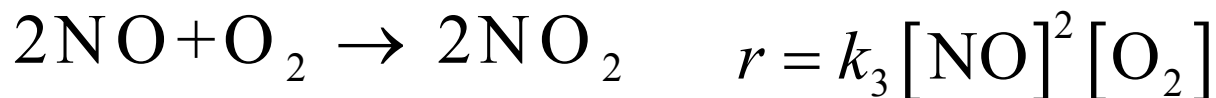


$$r = k_1 [\Delta]$$

醋酸与乙醇的反应



$$r = k_2 [\text{HAC}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$$



反应分子数

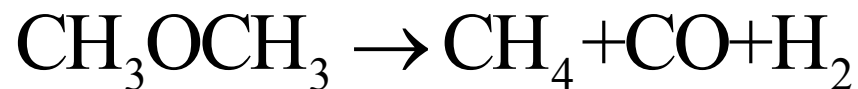
参加基元反应的化学粒子（分子、原子、离子，自由基等）的数目称为反应分子数。反应分子数只能是正整数。对于非基元反应不存在反应分子数的概念。

反应分子数可区分为单分子反应、双分子反应和三分子反应，四分子反应目前尚未发现。反应分子数只可能是简单的正整数1，2或3。

反应级数是根据实验求得的速率方程式而提出的概念，它可能为整数，也可能为分数或零，乃至负数，是对宏观总包反应而言的数量，

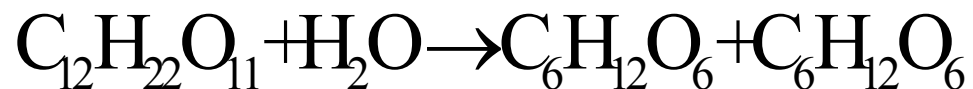
反应分子数是从反应机理提出的概念，是指各微观基元反应中参加反应的分子数目，它只能是1、2或3等整数。对于基元反应而言，反应分子数等于反应级数。

例如二甲醚的热分解反应



为单分子反应，也为一级反应

例如蔗糖的水解反应



$$r - \frac{dc_{\text{蔗糖}}}{dt} = k_1 c_{\text{蔗糖}}$$

为一级反应

准级数反应

在速率方程中，若某一物质的浓度远远大于其他反应物的浓度，或是出现在速率方程中的催化剂浓度项，在反应过程中可以认为没有变化，可并入速率系数项，这时反应总级数可相应下降，下降后的级数称为准级数反应。例如：

$$(1) \quad r = k[A][B] \quad [A] \gg [B]$$

$$r = k'[B] \quad (k' = k[A]) \quad \text{准一级反应}$$

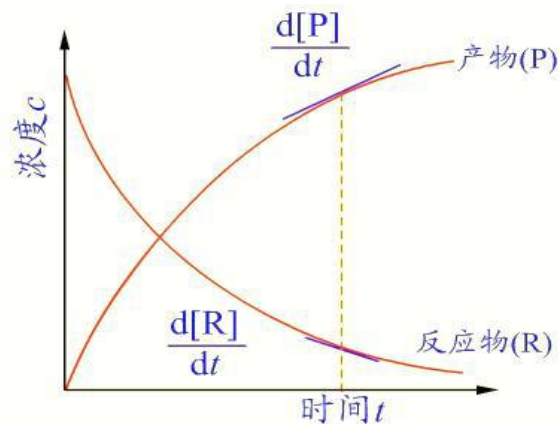
$$(2) \quad r = k[H^+][A] \quad H^+ \text{为催化剂}$$

$$r = k'[A] \quad (k' = k[H^+]) \quad \text{准一级反应}$$

化学动力学的基本概念

- 化学反应速率; 化学反应速率的表示方法
- 基元反应; 非基元反应
- 化学反应速率方程; 质量作用定律
- 化学反应的速率系数; k_B 与 k 的关系
- 反应级数; 反应分子数
- 准级数反应

绘制动力学曲线 (化学方法、物理方法)



反应物和产物的浓度随时间的变化



判断题

1. 在同一反应中各物质的变化速率相同.
2. 若化学反应由一系列基元反应组成, 则该反应的速率是各基元反应速率的代数和.
3. 单分子反应一定是基元反应.
4. 一个化学反应的级数越大, 其反应速率也越大.
5. 零级反应的反应速率不随反应物浓度变化而变化.
6. 在同一反应中各物质的变化速率系数相同, 而且各物质的变化速率系数与反应的速率系数相等.
7. 单分子反应都是一级反应, 双分子反应都是二级反应

作业(2)

