

第三章

化学反应速率

上节回顾

- 2.1 焓变与变化过程方向
- 2.2 熵变与变化过程方向
 - 热力学第三定律
- 2.3 吉布斯函数变与变化过程方向
- 2.4 化学反应的限度-化学平衡
 - 范特霍夫等温式
 - 范特霍夫方程式

为什么关心化学反应的快慢？



3.1.

化学反应速率的表示

传统定义的化学反应速率： v

化学反应速率：单位时间内反应物浓度减少或产物浓度增加



初始浓度 (mol/L)	2.0	3.0	0
--------------	-----	-----	---

t=2s浓度 (mol/L)	1.8	2.4	0.4
----------------	-----	-----	-----

$$v(\text{N}_2) = (2.0 - 1.8) / 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

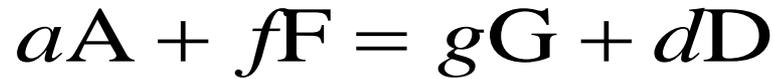
$$v(\text{H}_2) = (3.0 - 2.4) / 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v(\text{NH}_3) = (0.4 - 0) / 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_t = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\pm \Delta c}{\Delta t} \right) = \pm \frac{dc}{dt}$$

随物质种类变化，其比值与物质系数相关

化学反应进度： ξ



$$0 = -aA - fF + gG + dD : 0 = \sum_B \nu_B B$$

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B - n_{B_0}}{\nu_B} \quad \nu_B \text{ 为：正/负（产物/反应物）}$$

- 单位：mol
- 与物质种类无关，与方程式相关

化学反应速率： v (r)

化学反应速率：进度的时间导数？ $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$

$$0 = -aA - fF + gG + dD : 0 = \sum_B \nu_B B$$

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B - n_{B_0}}{\nu_B} \quad \longrightarrow \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$

- 单位： $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- 与物质种类无关,与方程式相关

$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc(B)}{dt}$$

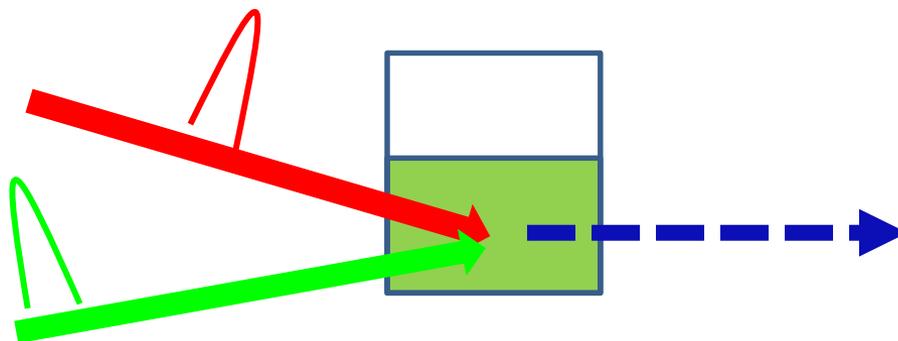
3.2

化学反应速率的测定

化学反应速率的测定

关键： $c-t$ 曲线

- 样品的取出测量（降温、稀释、加阻化剂）
- 原位测定（压力、体积、旋光度、折射率、电导、颜色、光谱）
- 超快激光测定（光化学反应， ps , fs , 飞秒化学）



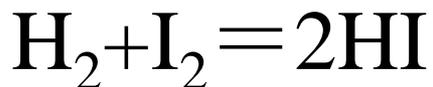
3.3

化学反应速率的影响因素

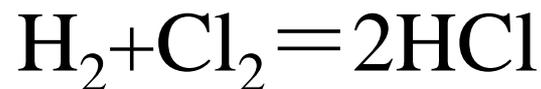
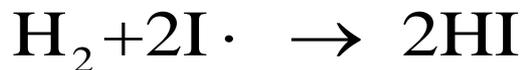
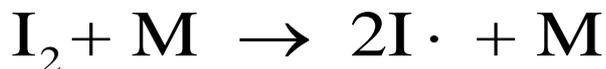
影响化学反应速率的因素

经验规律 + 理论体系

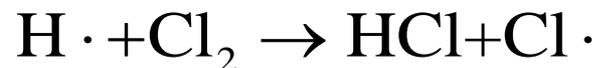
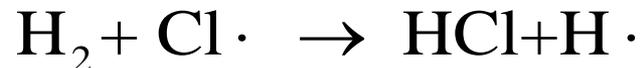
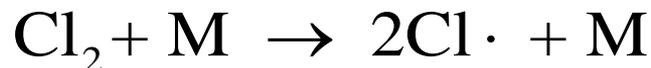
温度、浓度、压力等



$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$$



$$v_2 = k_2[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$



基元反应（元反应） ~ 复杂反应

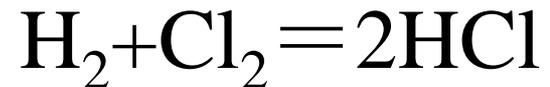
浓度对化学反应速率的影响

质量作用定律： $aA + fF = gG + dD$

$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc(B)}{dt} = k[c(A)]^a [c(F)]^f$$

k : 速率常数, 随温度变化, 不随反应物浓度变化

反应级数: $n = a + f$



• 基元反应: n 为整数

$$v_2 = k_2[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

• 复杂反应: n 可为整数、分数、负数

一级反应



$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc(B)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = kc(B)$$

$$\rightarrow -\frac{dc(B)}{c(B)} = kdt$$

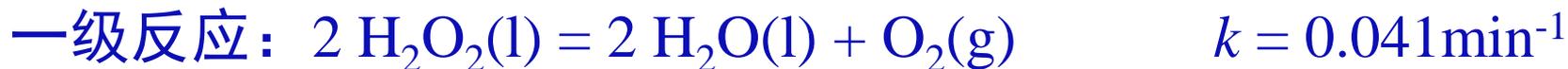
$$\rightarrow \int_{c(B)_0}^{c(B)_t} -\frac{dc(B)}{c(B)} = \int_0^t kdt$$

$$\rightarrow \ln \frac{c(B)_t}{c(B)_0} = -kt$$

$$\rightarrow c(B)_t = c(B)_0 e^{-kt}$$

- 1: 反应物浓度的对数与时间为线性关系, 作图法与尝试法判断
- 2: 反应物浓度随时间呈单指数下降
- 3: 半衰期 (某反应物浓度消耗一半时所需要的时间) $t_{1/2} = 0.693/k$

一级反应



双氧水初始浓度 $c_0 = 0.500 \text{ mol/L}$ ，求10min后浓度 c ？
求反应物分解一半所需时间？

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -kt = -0.41, \quad \frac{c_t}{c_0} = 0.664, c_t = 0.332 \quad t_{1/2} = 0.693/k = 16.9 \text{min}$$

^{14}C 的衰变测化石年代：半衰期 5730a $^{235}_{92}\text{U}$ 半衰期： $8 \times 10^8 \text{a}$
利比（Willard Libby）获得1960年诺贝尔化学奖

自然界 ^{14}C 的总体含量、活生物体、保持基本不变： 1.2×10^{-12}

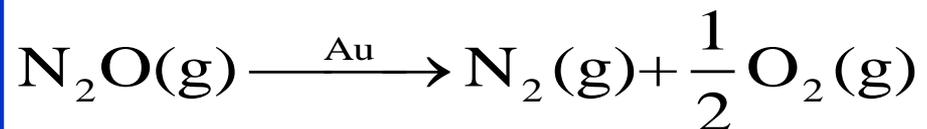
古书纸片， $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 为活生物体的0.795倍，测古书的年代

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{a}^{-1}$$

$$kt = -\ln \frac{c_t}{c_0} = -\ln 0.795 \quad t = 1910 \text{a}$$

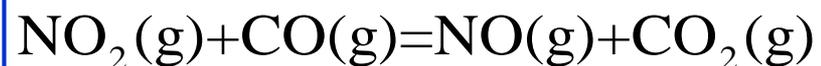
其它级数的反应

零级反应：



$$v = k[c(\text{N}_2\text{O})]^0 = k$$

二级反应：



$$v = k[c(\text{NO}_2)]^1 [c(\text{CO})]^1$$

三级反应：



$$v = k[c(\text{NO})]^2 [c(\text{O}_2)]^1$$

具有复杂级数的复杂反应



温度对化学反应的影响



斯万特·奥古斯特·阿伦尼乌斯（Svante August Arrhenius）：

- 瑞典物理化学家，生于1859年。
- 电离理论的创立者；
- 得出著名的阿伦尼乌斯公式；
- 提出了分子活化理论和盐的水解理论；
- 获得1903年诺贝尔化学奖。

温度对化学反应的影响

范特霍夫经验规律：温度升高10度， k 增加为2-4倍

阿仑尼乌斯（Arrhenius）公式

$$k = A e^{-Ea/RT}$$

Ea : 活化能 kJ/mol

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{Ea}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea}{RT_2}$$

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

另有爆炸反应、酶催化、NO氧化反应等其他复杂变化规律

温度对化学反应的影响

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

例：牛奶变质，28°C下需要4小时，5°C下需要48小时，估算反应活化能，计算18°C和28°C下反应速率的倍数。（设为一级反应）

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{t_1}{t_2} = \ln \frac{48}{4} = \frac{Ea}{8.314} \left(\frac{1}{278} - \frac{1}{301} \right) \quad Ea = 75 \text{ kJ/mol}$$

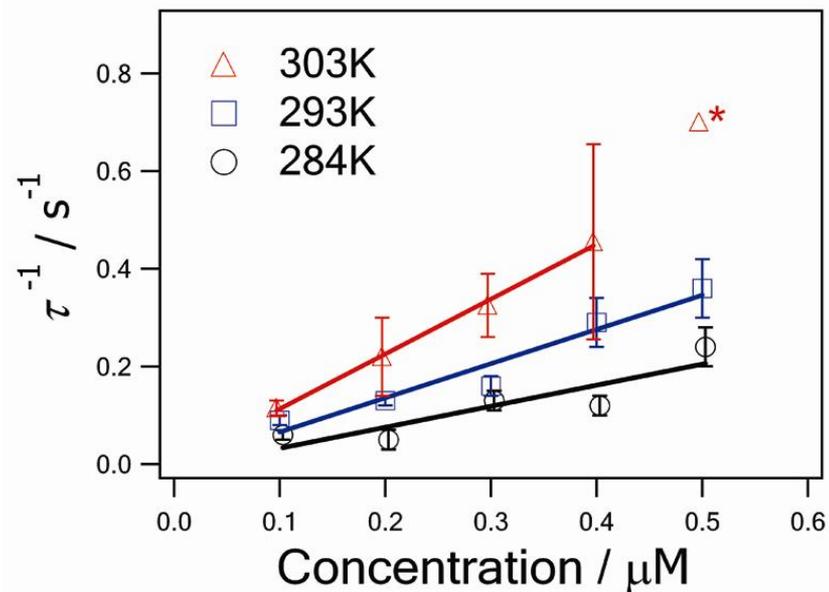
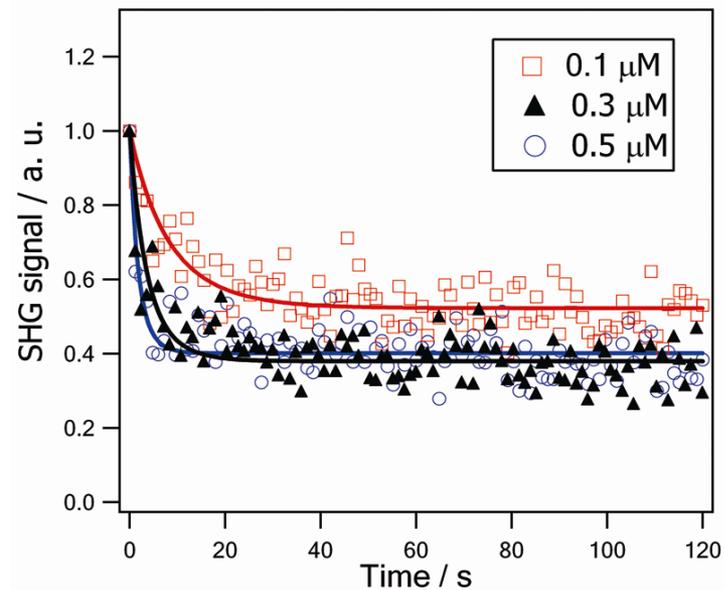
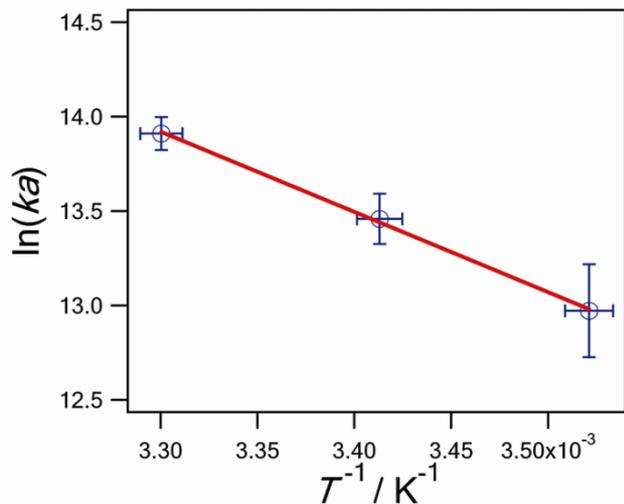
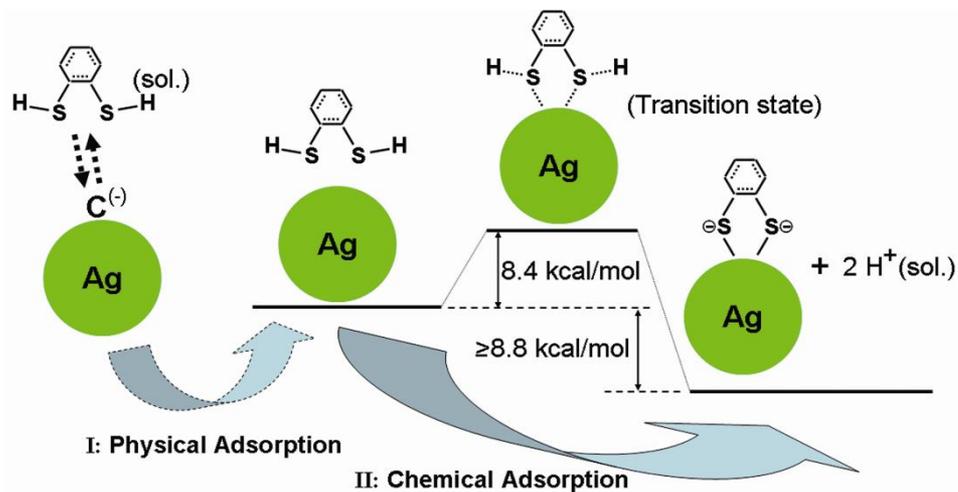


$$\ln \frac{k_{301}}{k_{291}} = \frac{75000}{8.314} \left(\frac{1}{291} - \frac{1}{301} \right) = 1.03$$

$$\frac{k_{301}}{k_{291}} = 2.8$$

Activation of Thiols at a Silver Nanoparticle Surface**

Wei Gan, Bolei Xu, and Hai-Lung Dai*



对化学反应影响因素的理解

分子碰撞理论，有效碰撞，活化分子

活化能：活化分子最低能量与反应物分子平均能量之差

加快反应速率的方法：

- 升高系统温度
- 降低反应活化能：催化剂
- 增大压力（浓度）

催化剂（触媒）：

- 降低反应活化能
- 不改变平衡状态
- 具有选择性
- 受杂质影响强

酶催化反应：

- 用量少，效率高
- 具有高度选择性
- 反应条件温和，温度变化过大失去活性

3.4

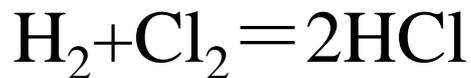
多相化学反应速率的影响因素

多相化学反应速率的影响因素

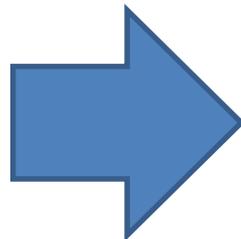
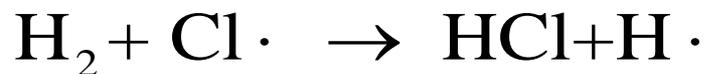
- 界面的尺寸；
- 扩散作用（反应物浓度）；
- 反应物/产物的吸附/脱附；
- 纯固态的浓度？

3.5: 链反应

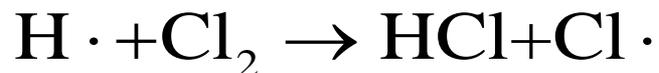
直链反应



链的引发



链的传递



链的终止

自由基：共价键发生均裂而形成的具有不成对电子的原子或基团

直链反应：链传递过程中没有自由基的积累

支链反应

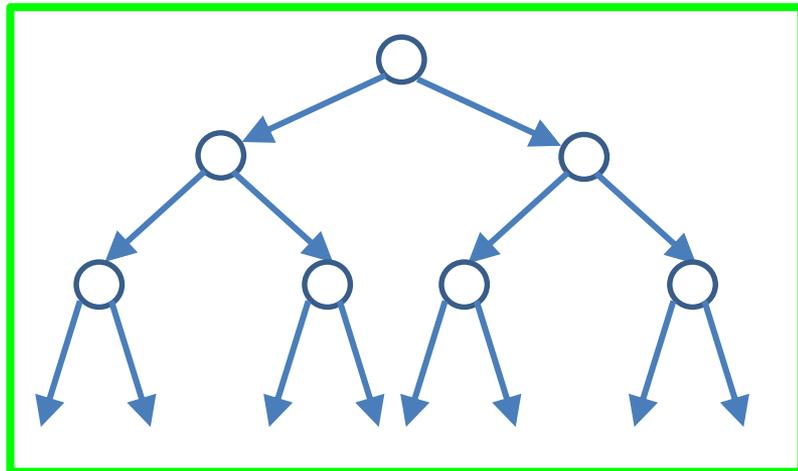
链的引发



链的传递



链的终止



爆炸极限:

◆ H₂: 4.1-74%

◆ NH₃: 16-27%

◆ CO: 12.5-74%

习题

第三章 (P54)

1, 3, 7, 13

回顾

- 3.1 化学反应速率的表示
- 3.2 化学反应速率的测定
- 3.3 化学反应速率的影响因素
 - 浓度、质量作用定律
 - 温度、阿伦尼乌斯公式
 - 催化剂
- 3.4 多相化学反应速率的影响因素
- 3.5 链反应