

无机化学

第七章 化学反应速率

任课教师：贾卫国

专 业：05级化学

时 间：2005.12

地 点：生化楼教室

教学要求：

1. 初步了解化学反应速率、速率方程、碰撞理论、过渡状态理论和活化能概念；
2. 理解并会用浓度、温度、催化剂诸因素解释其对化学反应速率的影响；
3. 初步掌握阿仑尼乌斯公式的应用，会用其求算活化能及某温度下的反应速率；
4. 理解反应分子数和反应级数的概念，会进行基元反应有关的简单计算；
5. 初步掌握零级、一级和二级反应的特征。

本章讲授内容

1. 化学反应的速率
2. 反应速率理论简介
3. 影响化学反应速率的因素

第一节 化学反应速率

一、表示方法

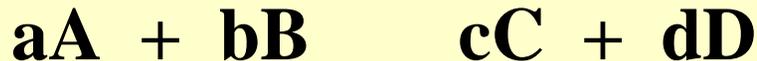
反应速率：

是指给定条件下反应物通过化学反应转化为产物的速率
常用单位时间内反应物浓度的减少或者产物浓度的增加来表示。

浓度常用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，时间常用 s ， min ， h ， d ， y 。

反应速率又分为平均速率和瞬时速率两种表示方法。

1. 平均反应速率



则平均速率为：

$$\overline{v}(A) = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t} \quad \overline{v}(C) = \frac{\Delta c(C)}{\Delta t}$$
$$\overline{v}(B) = -\frac{\Delta c(B)}{\Delta t} \quad \overline{v}(D) = \frac{\Delta c(D)}{\Delta t}$$

单位: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

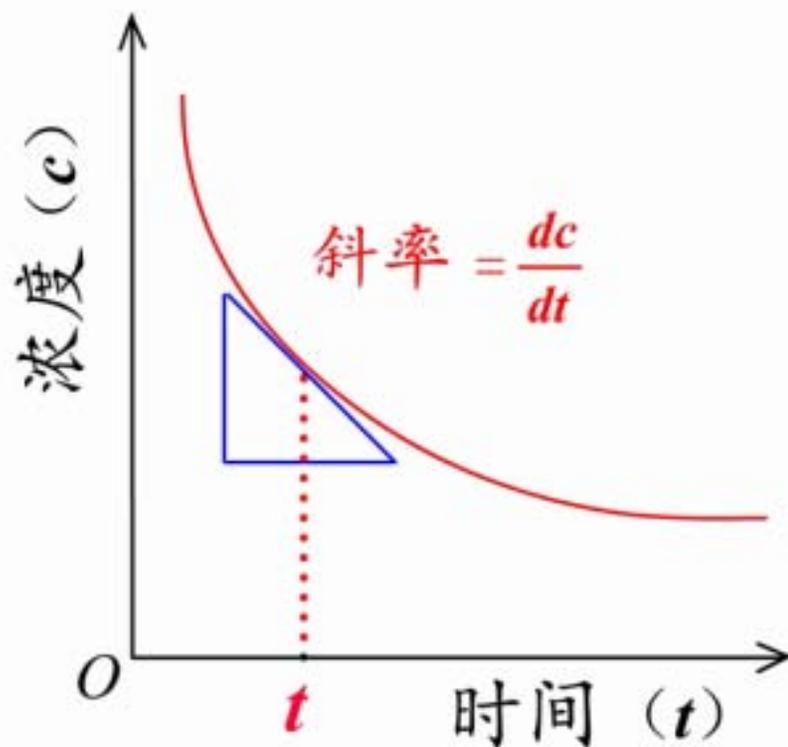
2. 瞬时反应速率

$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

不同物质表示的反应速率的数值是不同的

二. 测量

瞬时速率



$$\text{瞬时速率} = |\text{斜率}|$$

第二节 反应速率理论简介

一、碰撞理论

1.反应发生的先决条件 - 碰撞

2.反应发生的必要条件 - 有效碰撞

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

E_a : 发生有效碰撞所必须具备的最低能量

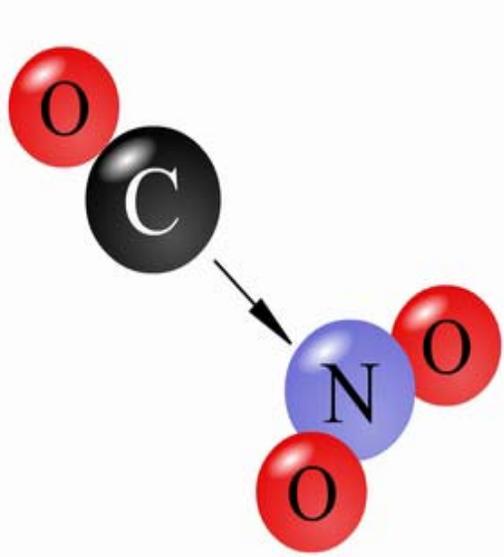
活化分子——等于或超过 E_a 的分子

非活化分子(或普通分子)——能量低于 E_a 的分子

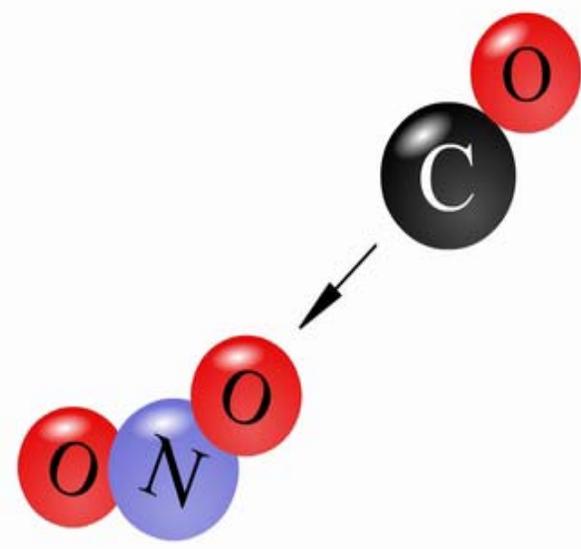
3.按照一定的方向碰撞

$$\bar{\nu} = Z P f = Z P e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

分子碰撞不同取向图

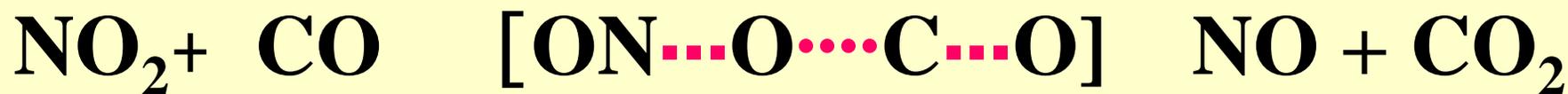


无效碰撞

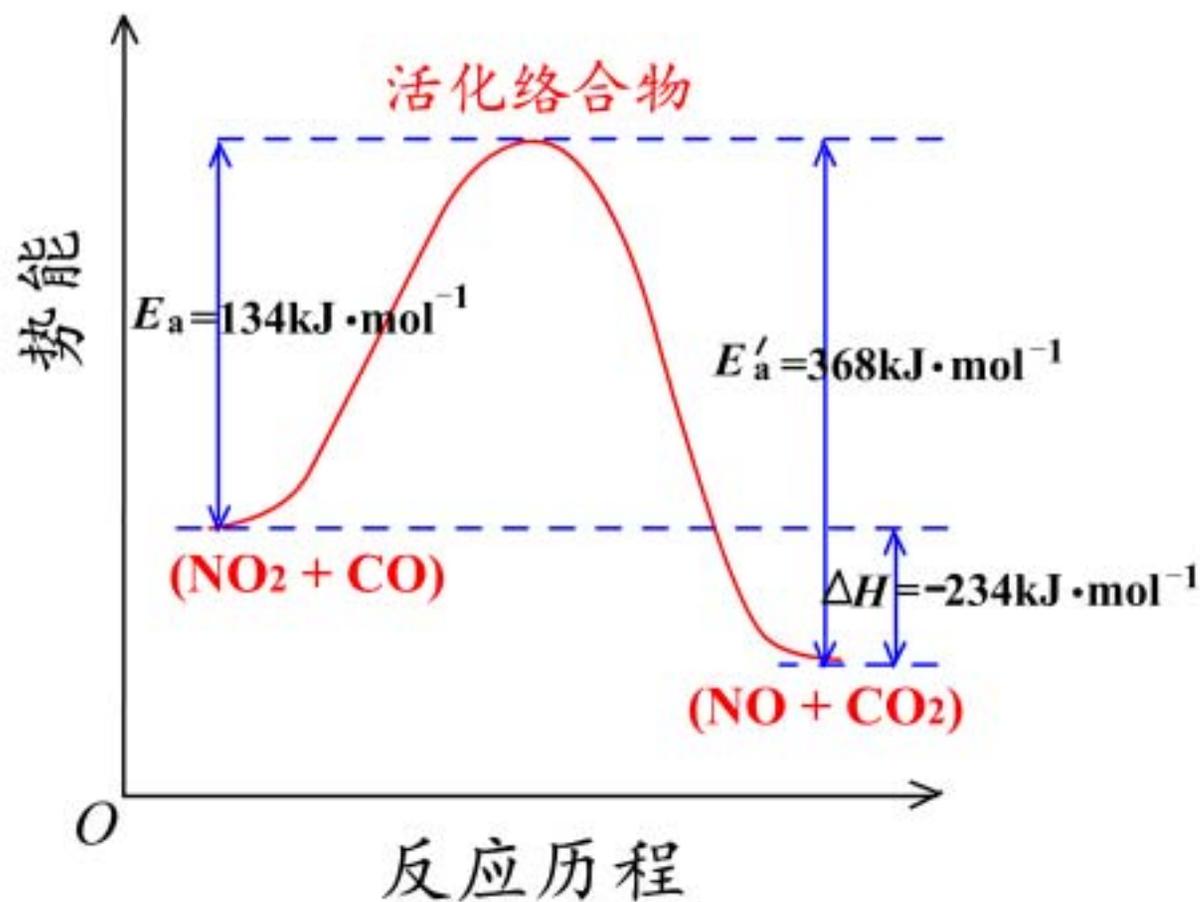


有效碰撞

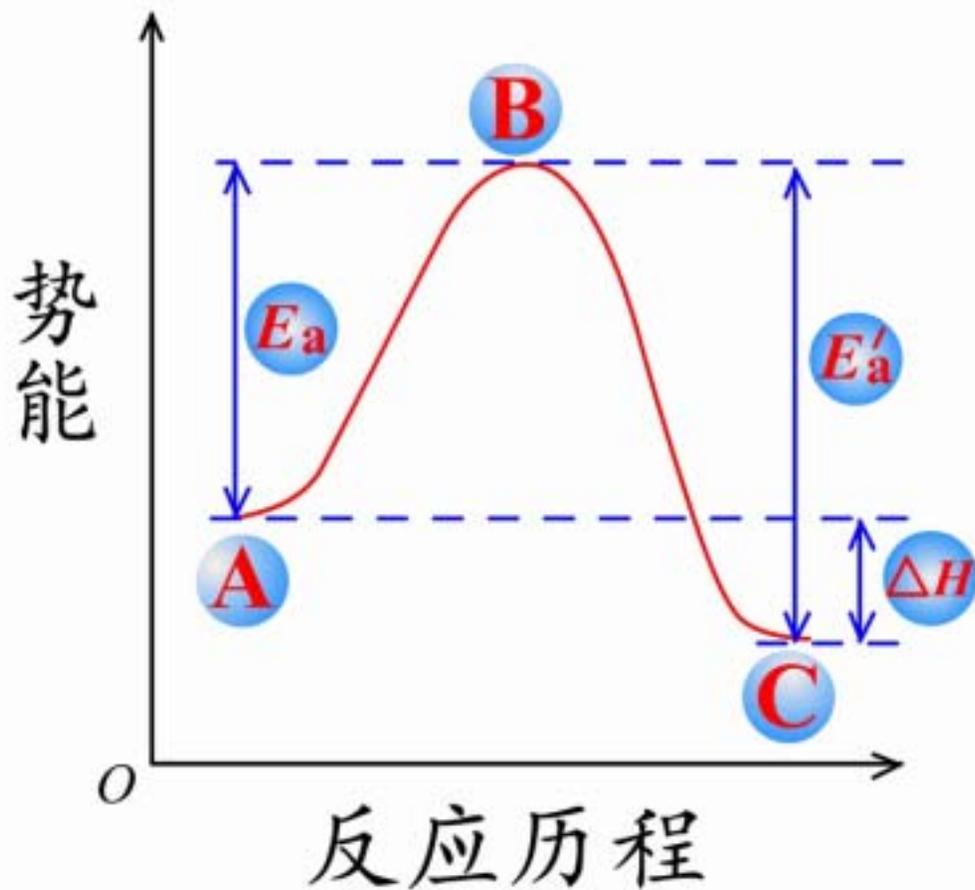
二、过渡状态理论



NO₂与CO反应过程的势能变化图



反应历程-势能图



E_a 正反应活化能

E'_a 逆反应活化能

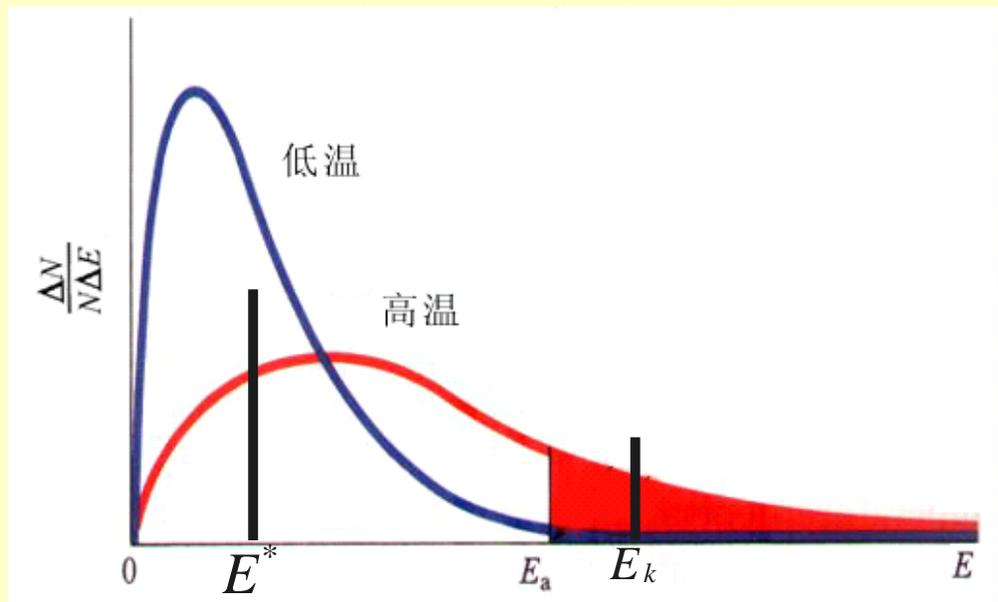
ΔH 反应的热效应

三、活化能 E_a

即活化分子的平均动能与分子平均动能之差。

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。



第三节 影响化学反应速率的因素

一、浓度对化学反应速率的影响

在温度恒定情况下，增加反应物的浓度可以增大反应速率。



白磷在纯氧气中和在空气中的燃烧

1. 速率方程

a. 质量作用定律



$$=k_c [c(\text{A})]^a [c(\text{B})]^b$$

(1) 为瞬时速率；

(2) k_c 为速率常数，反应物为单位浓度时的反应速率， k_c 越大，给定条件下的反应速率越大；

(3) 式中各浓度项的幂次之和 $(a+b)$ 为反应级数。

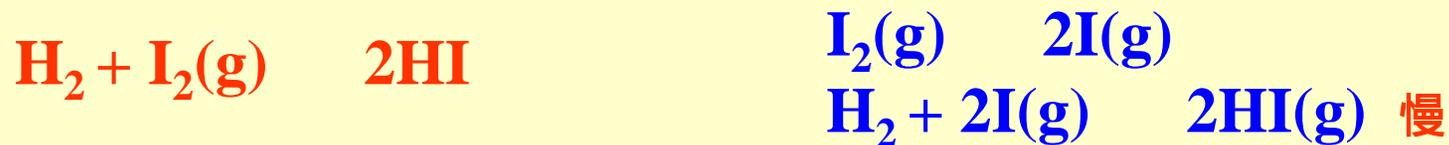
b. 基元反应

反应物一步就直接转变为产物。

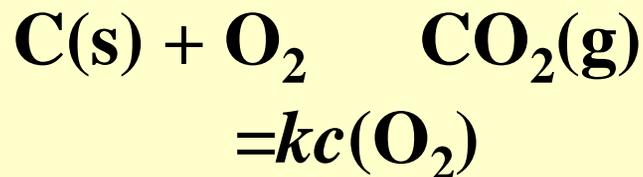


c. 非基元反应（复杂反应）

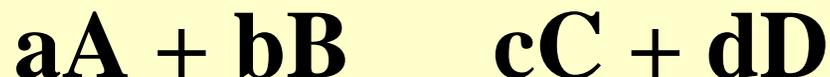
反应物经过若干步才转变为产物。



- 注意： {
1. 分清基元反应和复杂反应。
 2. 速率方程中不包括固体与纯液体的浓度。



2. 反应级数与反应分子数



基元反应

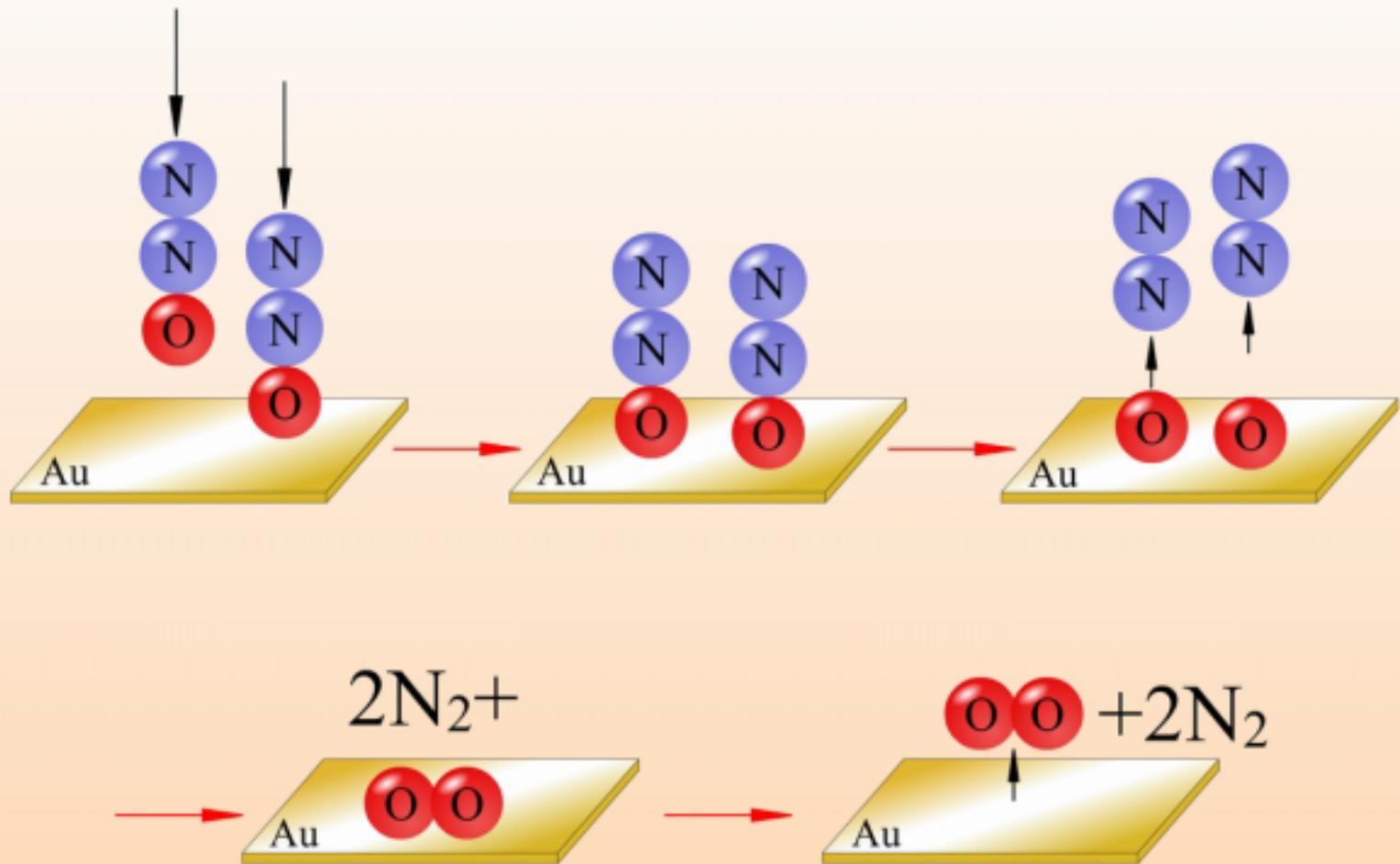
$$=k_c [c(\text{A})]^a [c(\text{B})]^b$$

a、b — 分别表示物质A、B的反应级数

a+b — 表示反应的总级数

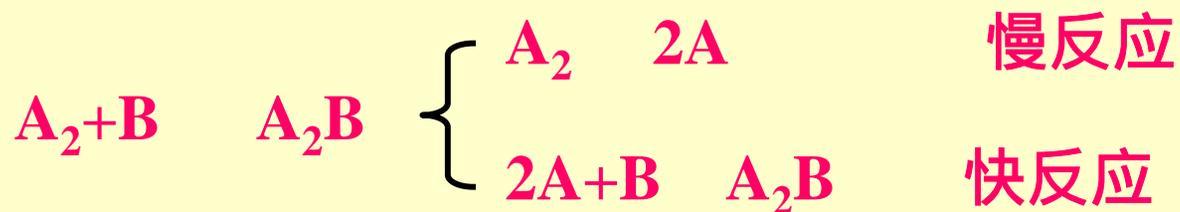
$$\text{a+b} = 0, 1, 2, 3$$

N_2O 在金表面上的催化分解



非基元反应

利用反应机理推导



所以 $v = k c(\text{A}_2)$

复杂反应的速率方程只能通过实验获得！

反应分子数：**基元反应所需的分子数。**

单分子反应，双分子反应，三分子反应

3. 速率常数 (K)



a. 物理意义

$$=k_c [c(A)]^a [c(B)]^b$$

单位浓度下的反应速率

b. 影响因素 反应的性质、**温度**，催化剂等有关。

c. 单位 $k_c = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / [(\text{A})]^m$ 单位: $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-m} \cdot \text{s}^{-1}$

二、温度对化学反应速率的影响

经验规则：反应温度升高10K，反应速率或反应速率常数一般增大2~4倍。

1. 阿仑尼乌斯公式(*Arrhenius*)

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \lg A$$

2. 应用：求 E_a 与 A

I :

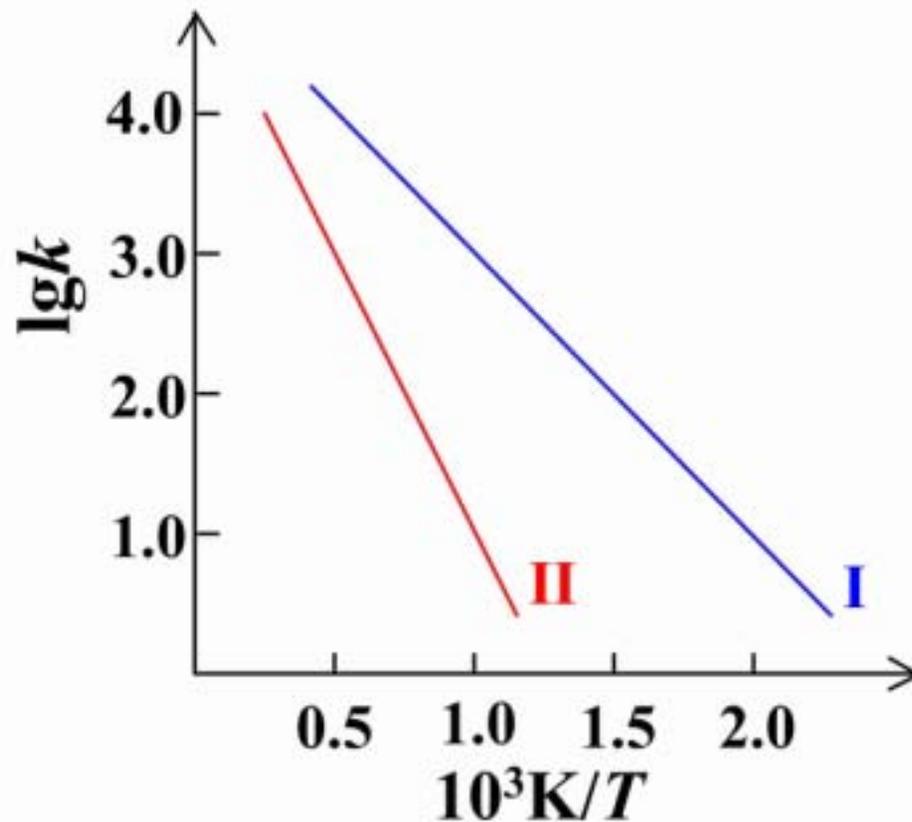
$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$$

II : 不同温度

$$\begin{cases} \lg k_1 = - \frac{E_a}{2.303RT_1} + \lg A \\ \lg k_2 = - \frac{E_a}{2.303RT_2} + \lg A \end{cases}$$

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

温度与反应速率常数的关系-1



三、催化剂对化学反应速率的影响（自学）

1. 催化剂

催化剂: 存在少量就能加快或减慢反应而本身最后并无损耗的物质

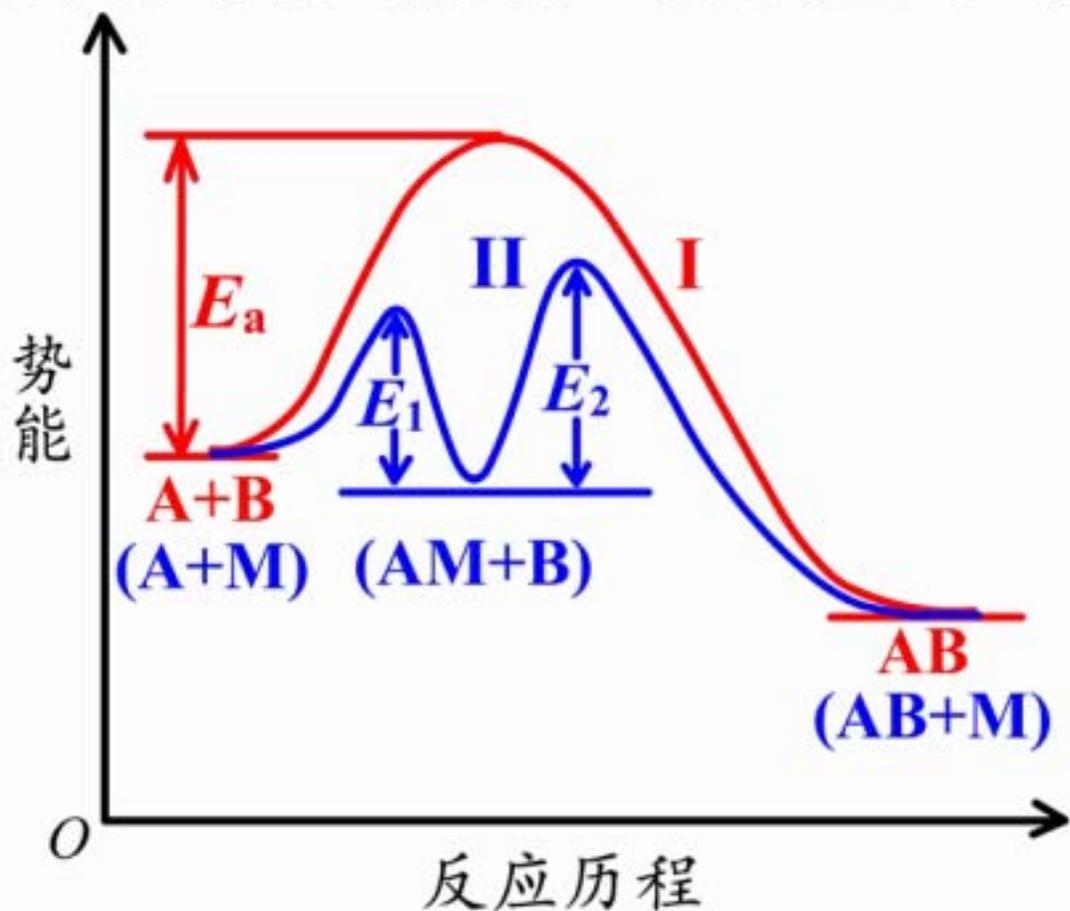
催化作用的特点：

只能对热力学上可能发生的反应起作用

通过改变反应途径以缩短达到平衡的时间

只有在特定的条件下催化剂才能表现活性

催化剂改变反应途径示意图



作业：P₃₀₄₋₃₀₆ 6, 11, 14

本节课到此结束，谢谢！