

化學動力學基礎

第1節 化學反應速率

定義：表示化學反應中反應物轉變成產物快慢程度的物理量，以單位時間內反應物濃度的減少或產物濃度的增加表示。

$$\begin{aligned}r(\text{X}) &= (\pm) [c_2(\text{X}) - c_1(\text{X})] / (t_2 - t_1) \\ &= (\pm) \Delta c(\text{X}) / \Delta t\end{aligned}$$

式中；X為產物時，取+號；

X為反應物時，取-號。

一、平均速率與暫態速率

- 1、 Δt 為一較大時間區段，得平均速率；
- 2、 Δt 為一較小時間區段，得瞬時速率；



起始/mol·L ⁻¹	1.0	3.0	0
3秒後mol·L ⁻¹	0.7	2.1	0.6

$$\bar{r}(\text{N}_2) = -\frac{(0.7-1.0) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{3.0 \text{ s}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\bar{r}(\text{H}_2) = -\frac{(2.1-3.0) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{3.0 \text{ s}} = 0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\bar{r}(\text{NH}_3) = \frac{(0.6-0) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{3.0 \text{ s}} = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

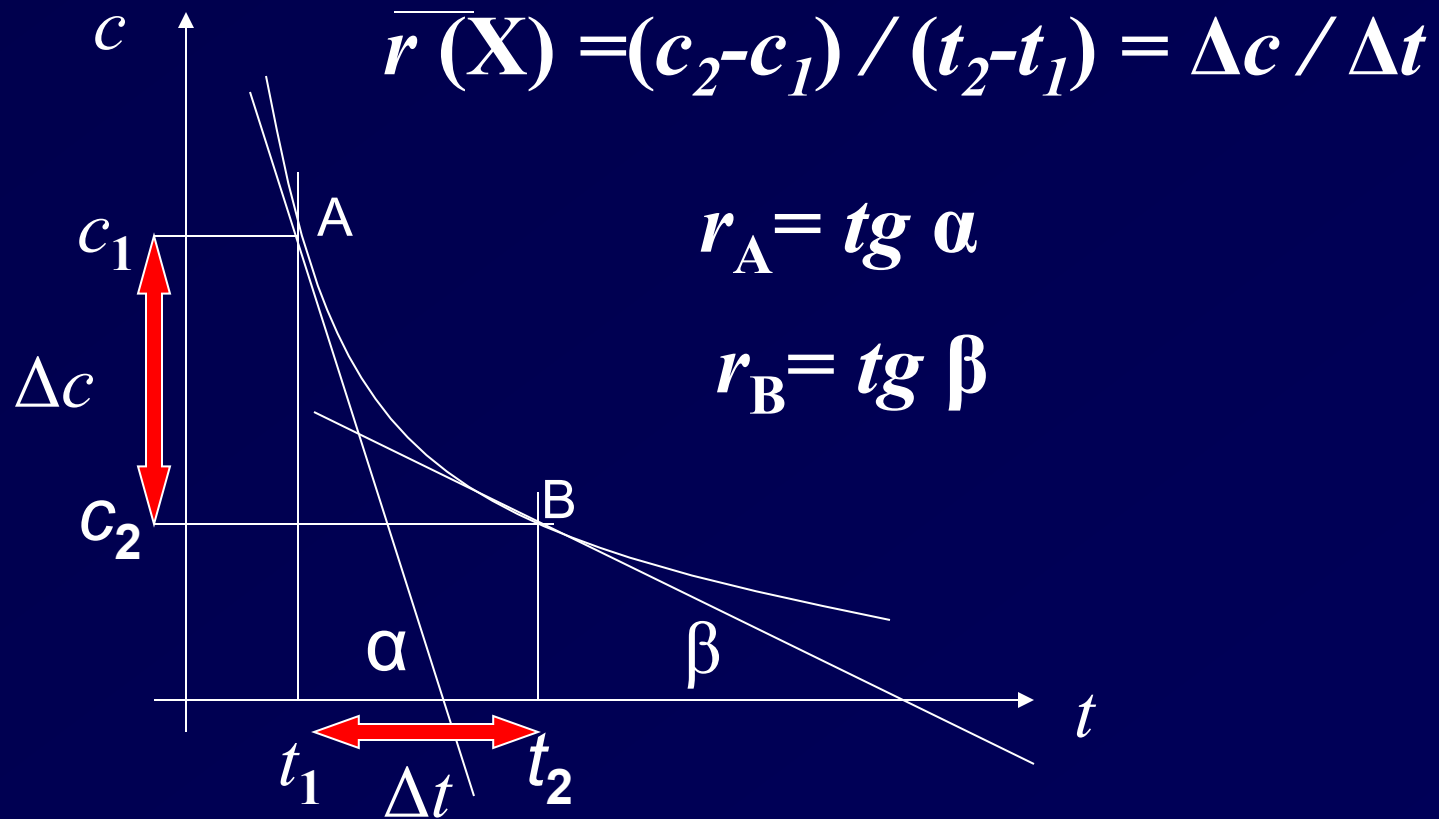
3、同一反應各物計量係數不同，則同一時間區

所求速率不同，對反應： $aA + Bb = dD + eE$

有：

$$\frac{1}{a} r(A) = \frac{1}{b} r(B) = \frac{1}{d} r(D) = \frac{1}{e} r(E)$$

4、 $c(X)-t$ 關係曲線及其應用



二、化學反應歷程

1、**反應歷程**：一個反應由反應物到產物經歷的一系列步驟(實際途徑)。

2、**基元反應**：一步作用直接完成的反應。



3、**非基元反應**：由兩個或兩個以上基元反應構成的總反應。

反應： $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ($T < 498\text{K}$)

I. $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ **-慢**

II. $\text{NO}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ **--快**

一個基元反應構成的總反應稱為簡單反應，而非基元反應宏觀上則稱為複合反應（複雜反應）。

4、**速控步（控速步驟）**：複合反應的一系列基元反應中速度最慢的一步，該步反應決定總反應的速率。

第 2 節 化學反應速率理論



快



中等

條件相同，反應不同，速率不同？



随着空气中的二氧化硫的浓度的增加使得酸雨的浓度也在增加.结果,文物被腐蚀的速度也在加快.

文物的腐蝕

• 食物的變質

• 加MnO₂--快

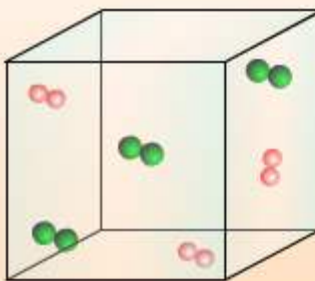


同一反應, 條件不同, 速率不同?

理論之一： 碰撞理論

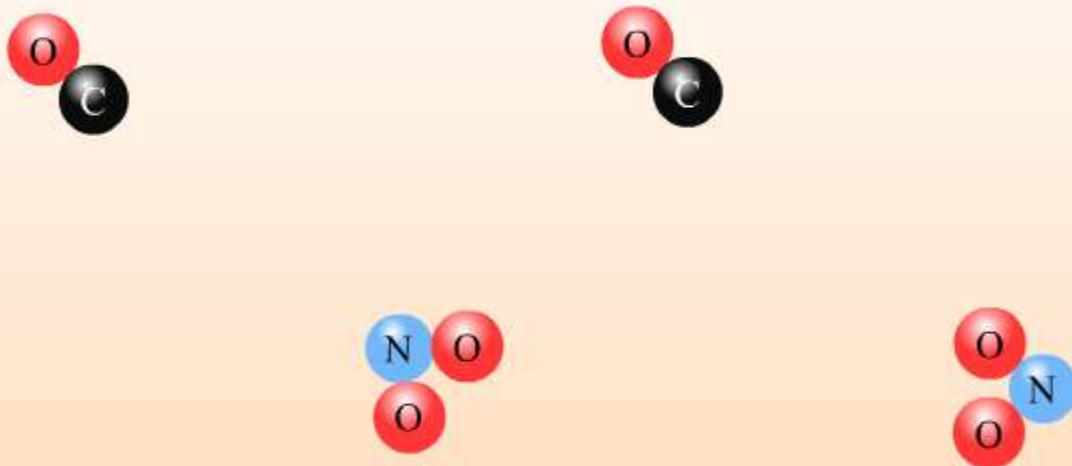


碰撞理論



一、幾個概念

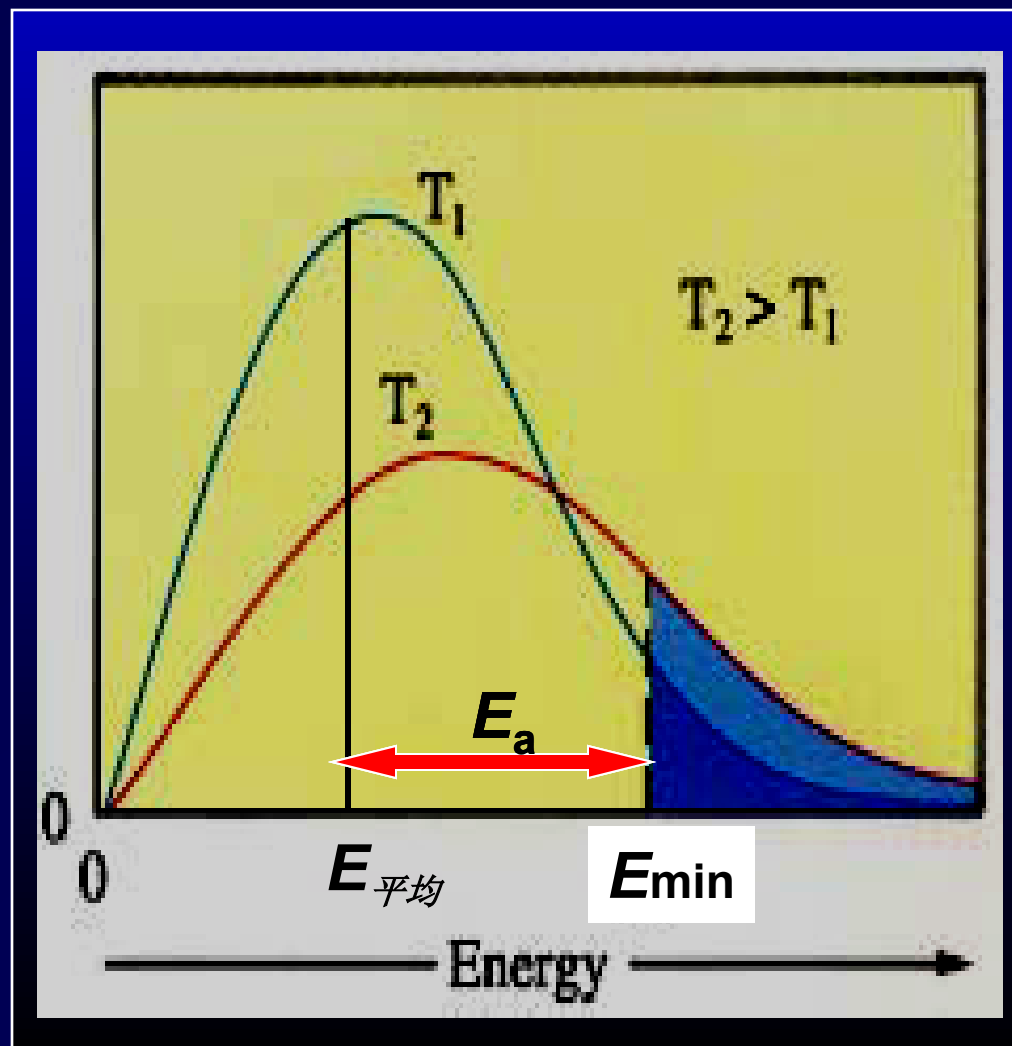
NO₂和CO的反应过程



有效碰撞



- 活化分子
- 活化能(E_a)
- $E_a = E_{\min} - E_{\text{平均}}$
- 活化分子百分數





二、內容

- 1、碰撞是前提；
- 2、只有活化分子按一定取向的碰撞才是有效碰撞；
- 3、凡能增加活化分子總數的因素均能加快反應速率，反之則減慢反應速率。

三、理論評價

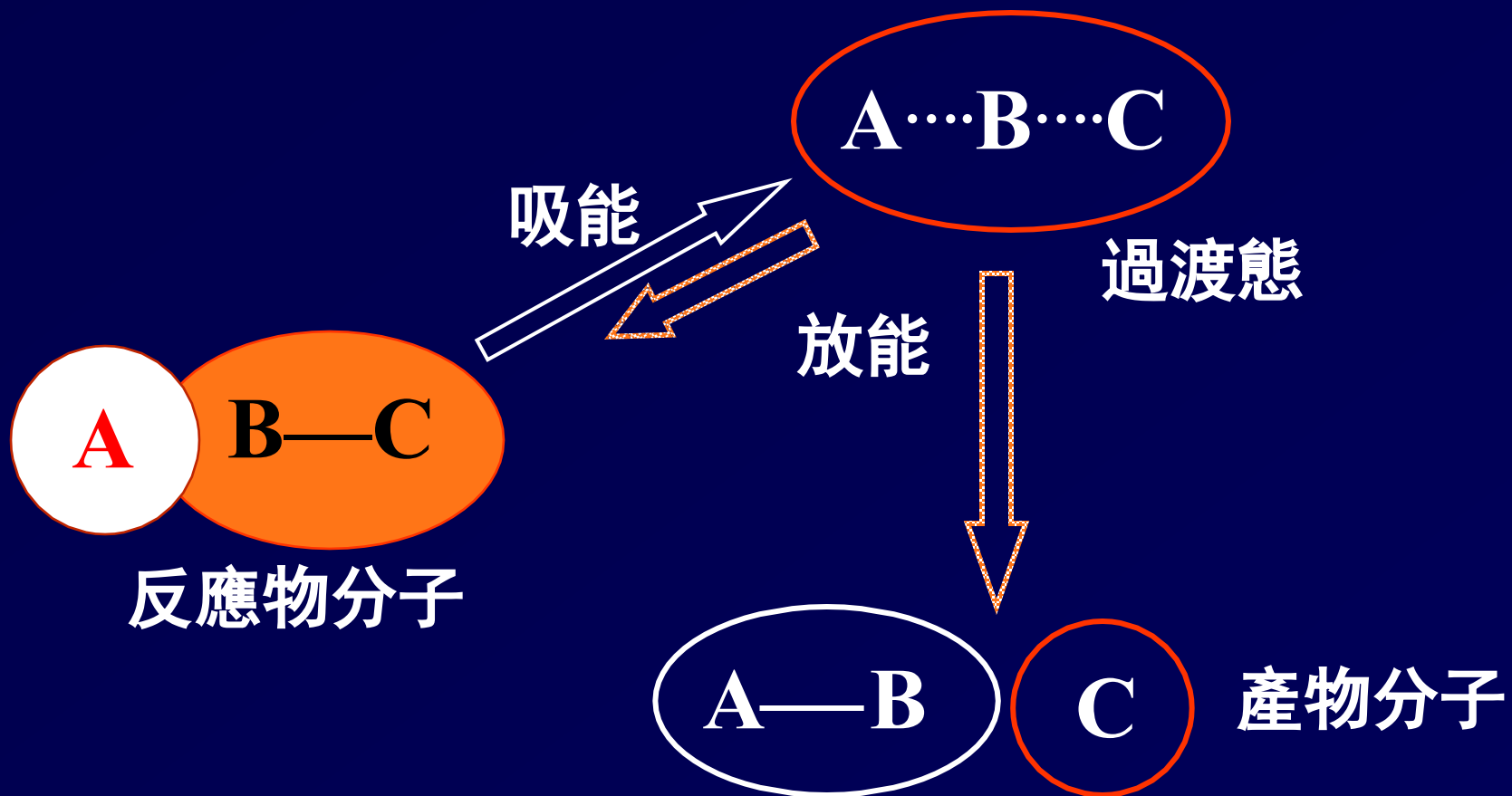
- 1、模型簡單（分子—剛性球體，碰撞時無形變）；
- 2、處理多分子反應特別是有機化學反應速率誤差大；
- 3、活化能概念較模糊。

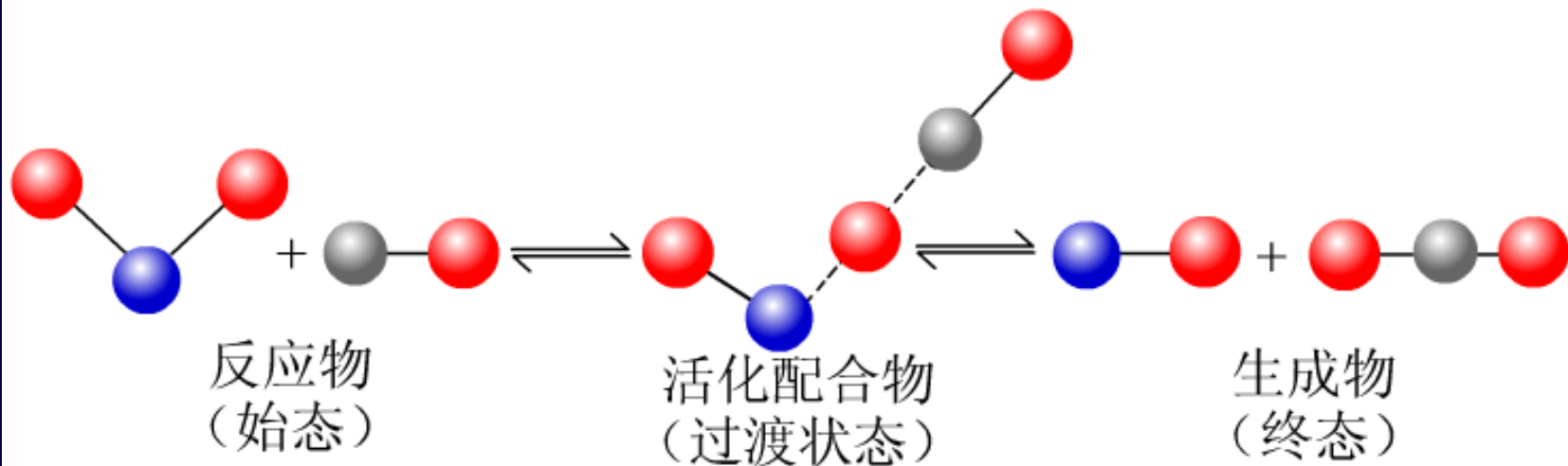
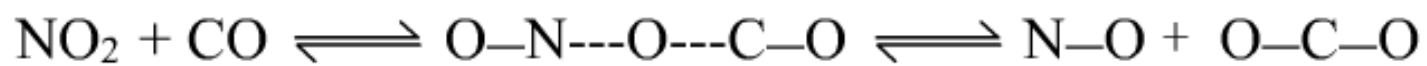
理論之二：過渡態理論

一、要點：反應物到產物，非簡單碰撞即完成。而是：反應物獲能量生成一能量較高的過渡態），過渡態釋放一定能量後可轉化成產物。

过渡态理论

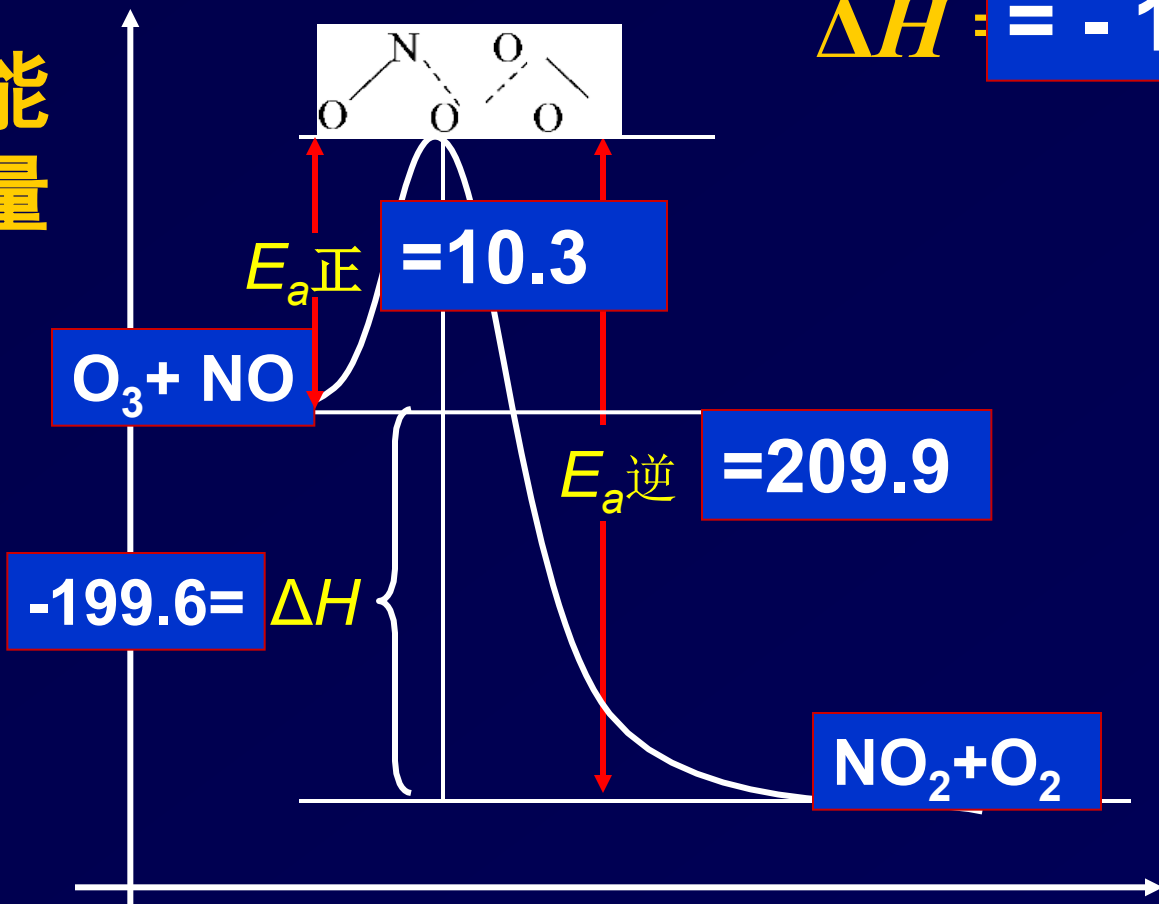




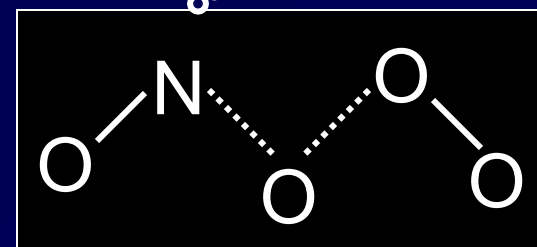


能量

$$\Delta H = -199.6 \text{ kJ/mol}$$



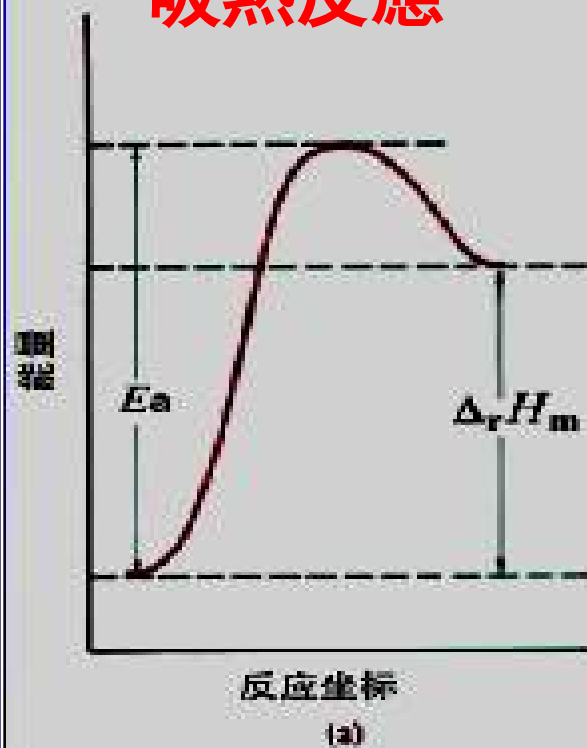
過渡態



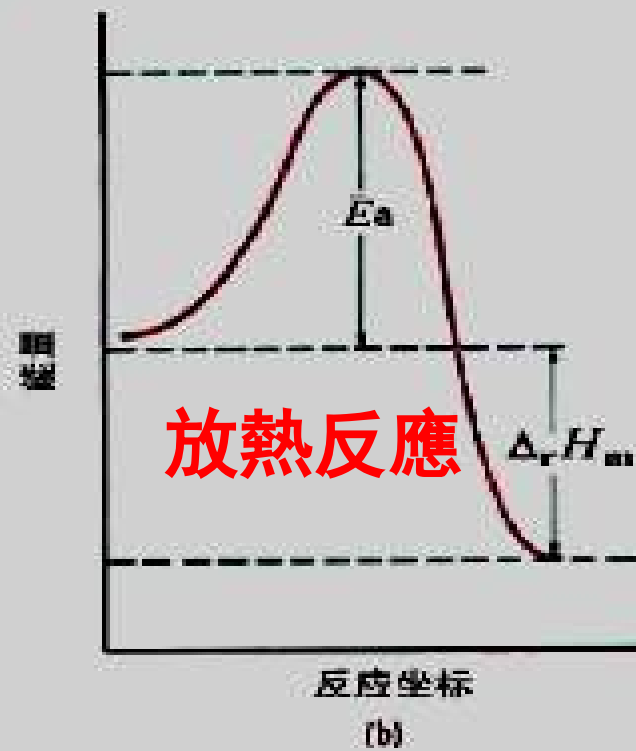
反應進程

化学反应过程中能量的变化

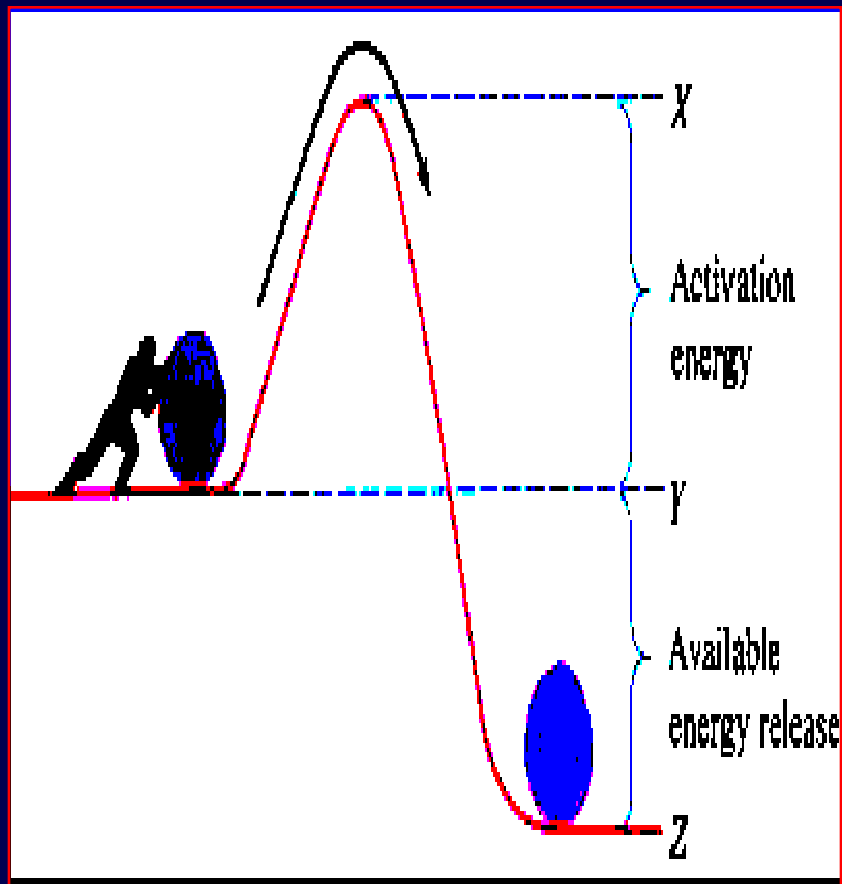
吸热反应



放热反应



二、反應速率與活化能的關係



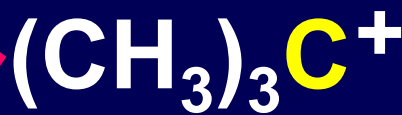
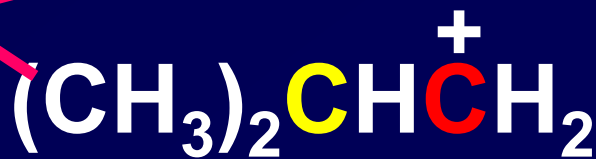
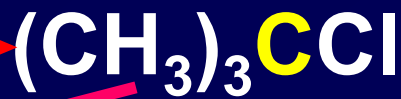
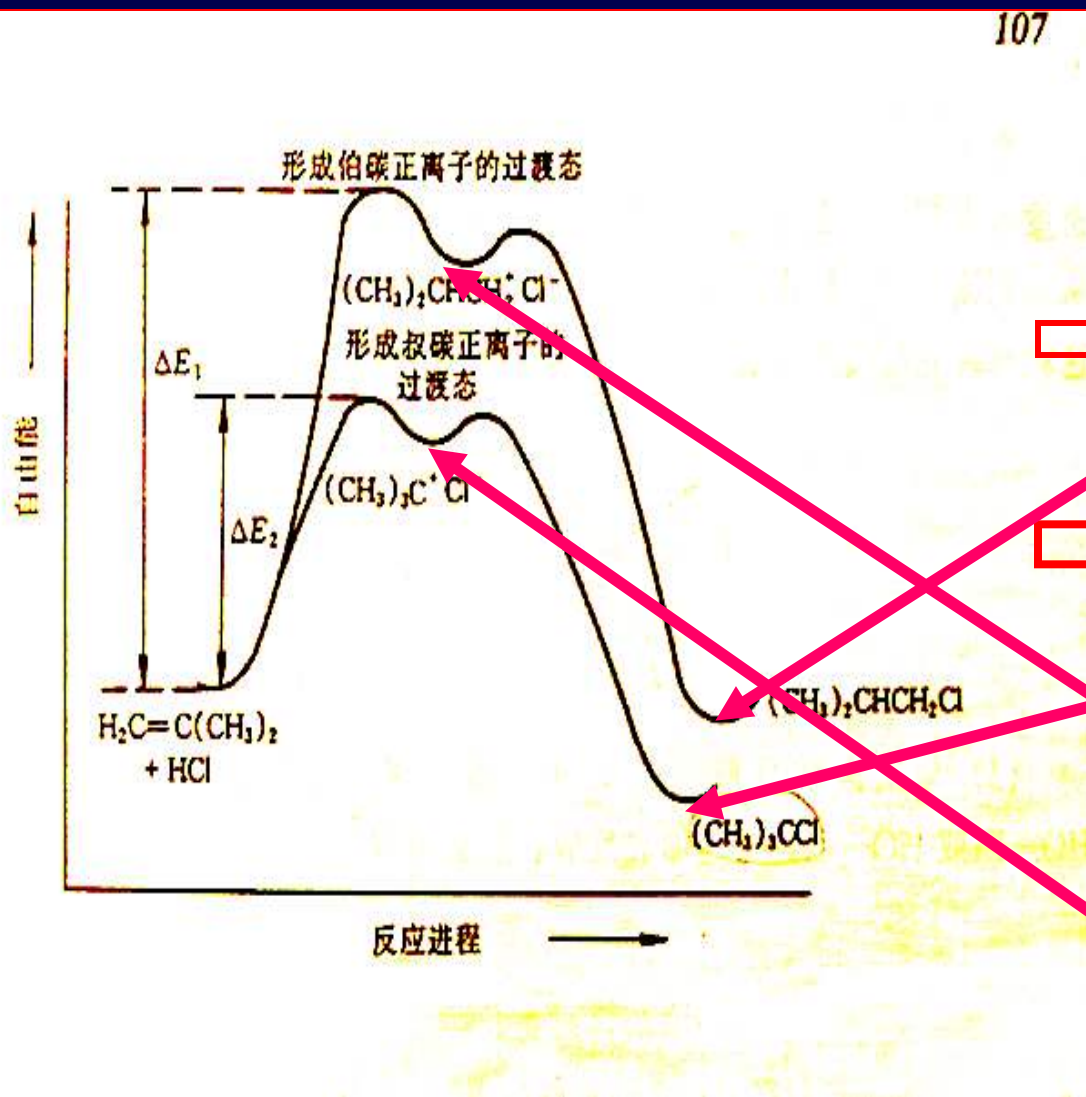
$E_a < 40 \text{ kJ/mol}$ — 極快

$E_a = 60-250 \text{ kJ/mol}$ — 中等

$E_a > 400 \text{ kJ/mol}$ — 極慢

三、理論的應用

--如反應機理、活性、主產物的解釋



第3節 影響化學反應速率的因素

內因： 分子內部結構與反應本性（活化能）

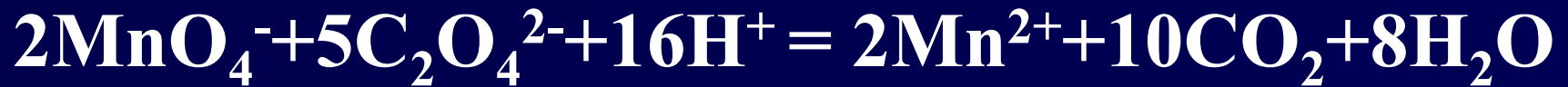


快



中等

外因： 濃度、 溫度、 催化劑



濃度： 酸度， 起始硫酸濃度0.5-1.0mol/L

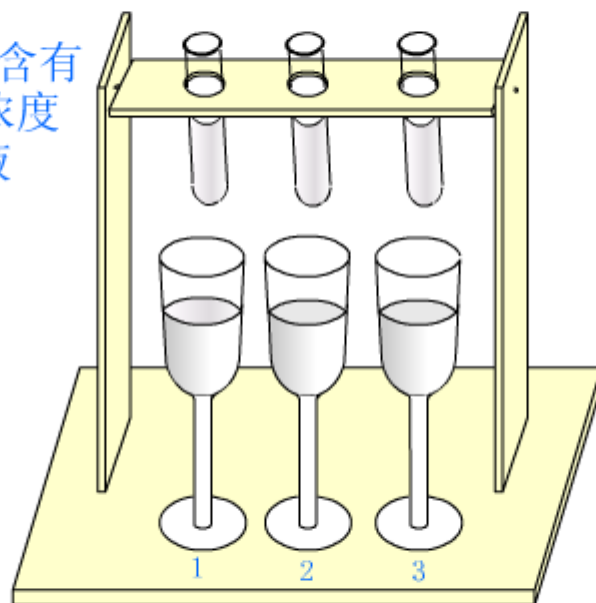
溫度： 85°C左右.

催化劑： Mn^{2+}

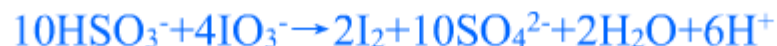
一、濃度對化學反應速率的影響

碘酸钾与亚硫酸氢钠的作用

三试管中分别含有
等体积、等浓度
NaHSO₃溶液



KIO₃溶液浓度比 3 : 2 : 1
(含有等量淀粉溶液)



為什麼改變反應物濃度能改變化學反應速率？

濃度對化學反應速率的影響

定量規律——品質作用定律

(1) 內容：一定溫度下，對簡單反應或複合反應中的任一基元反應，化學反應速率與反應物濃度的方次的乘積成正比。



$$r = kc^a(A)c^b(B) \text{——化學反應速率方程。}$$

$$r = k c^a (\text{A}) c^b (\text{B})$$

- 反應級數(a+b—反應總級數)
- k: 速率常數

與濃度無關

與溫度、溶劑性質、催化劑有關。

速率常數單位與時間單位及反應級數有關。

k 有單位:單位決定於 $\{ r \} / \{ c \}^{x+y}$

1級 $r = kc$ s^{-1}

2級 $r = kc^2$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

3級 $r = kc^3$ $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

(2) 寫速率方程的幾點說明

- $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad r = kp^2(\text{NO})p(\text{O}_2)$
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad r = kc(\text{O}_2)$
- 水溶液中的反應, 水參與反應時不寫入。

(3) 速率方程的確定

I. 簡單反應或基元反應，直接寫出。

$$r = k c^a (\text{A}) c^b (\text{B})$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/215021312004011243>