

# 第三章 化学动力学基础

✕ § 3.1 化学反应速率的概念

✕ § 3.2 浓度对反应速率的影响  
—速率方程

✕ § 3.3 温度对反应速率的影响  
—Arrhenius方程

✕ § 3.4 反应速率理论和反应机理简介

✕ § 3.5 催化剂和催化作用

返回

## § 3.1 化学反应速率的概念



### 3.1.1 平均速率和瞬时速率



### 3.1.2 定容反应速率

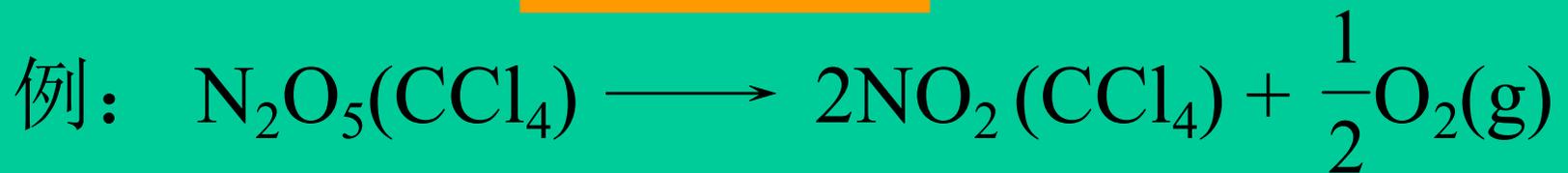
返回

## 3.1.1 平均速率和瞬时速率

### 1. 平均速率

某一有限时间间隔内浓度的变化量。

$$\bar{r}_B = \frac{1}{\nu_B} \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$



$$\begin{aligned}\bar{r}(\text{N}_2\text{O}_5) &= -\frac{c_2(\text{N}_2\text{O}_5) - c_1(\text{N}_2\text{O}_5)}{t_2 - t_1} \\ &= -\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t}\end{aligned}$$

**40°C, 5.00mLCCl<sub>4</sub>中N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的分解速率**



| $t/s$    | $V_{\text{STP}}(\text{O}_2)/(\text{mL})$ | $c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $r/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ |
|----------|--|--|--|
| 0        | 0.000                                    | 0.200  | $7.29 \times 10^{-5}$                                |
| 300      | 1.15                                     | 0.180  | $6.46 \times 10^{-5}$                                |
| 600      | 2.18                                     | 0.161  | $5.80 \times 10^{-5}$                                |
| 900      | 3.11                                     | 0.144  | $5.21 \times 10^{-5}$                                |
| 1200     | 3.95                                     | 0.130  | $4.69 \times 10^{-5}$                                |
| 1800     | 5.36                                     | 0.104  | $3.79 \times 10^{-5}$                                |
| 2400     | 6.5                                      | 0.084  | $3.04 \times 10^{-5}$                                |
| 3000     | 7.42                                     | 0.068  | $2.44 \times 10^{-5}$                                |
| 4200     | 8.75                                     | 0.044  | $1.59 \times 10^{-5}$                                |
| 5400     | 9.62                                     | 0.028  | $1.03 \times 10^{-5}$                                |
| 6600     | 10.17                                    | 0.018  |  |
| 7800     | 10.53                                    | 0.012  |  |
| $\infty$ | 11.2                                     | 0.0000   |  |

$$t_1 = 0 \text{ s} \quad c_1(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$t_2 = 300 \text{ s} \quad c_2(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.180 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\bar{r}(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{(0.180 - 0.200) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{300 \text{ s}}$$

$$= 6.67 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

同一时间间隔内：

$$\bar{r}(\text{NO}_2) = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\bar{r}(\text{O}_2) = 3.33 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

一般化学反应：



$$-\frac{1}{a} \bar{r}(A) = -\frac{1}{b} \bar{r}(B) = \frac{1}{y} \bar{r}(Y) = \frac{1}{z} \bar{r}(Z)$$

$$-\frac{\Delta c(A)}{a\Delta t} = -\frac{\Delta c(B)}{b\Delta t} = \frac{\Delta c(Y)}{y\Delta t} = \frac{\Delta c(Z)}{z\Delta t}$$

$$\bar{r}_B = \frac{1}{\nu_B} \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

## 2. 瞬时速率

时间间隔  $\Delta t$  趋于无限小时的平均速率的极限。

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

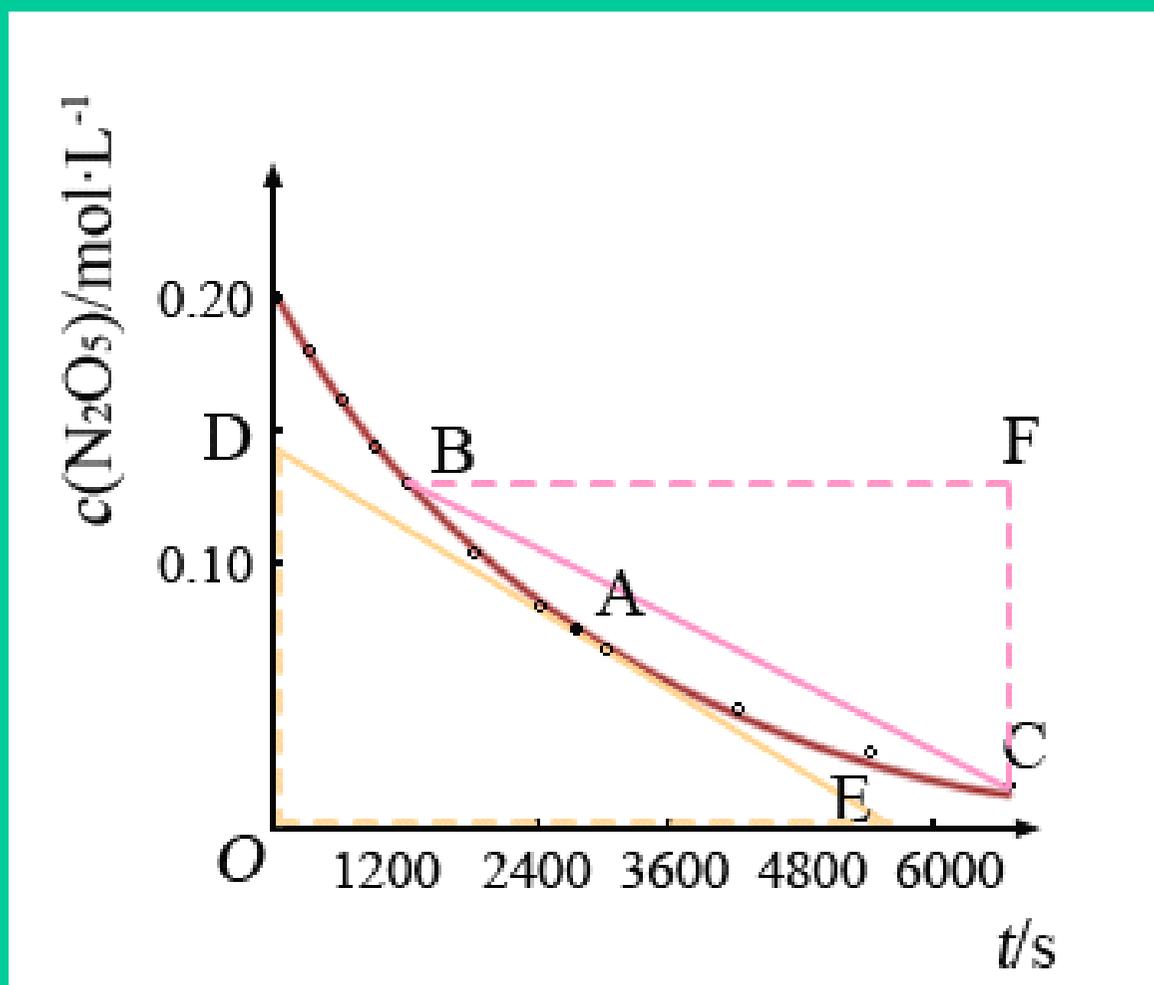
一般化学反应：



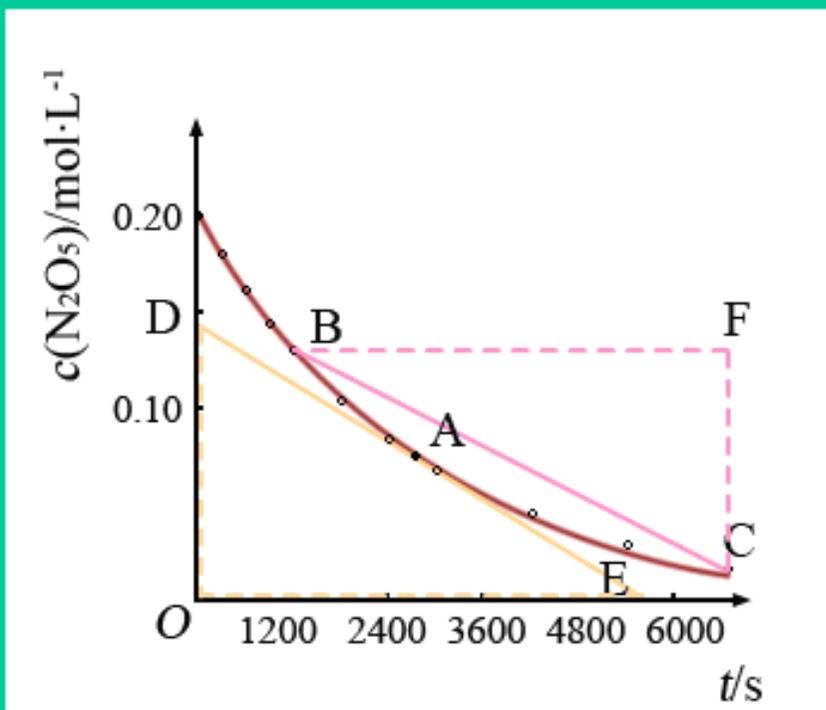
$$r = -\frac{dc(\text{A})}{adt} = -\frac{dc(\text{B})}{bdt} = \frac{dc(\text{Y})}{ydt} = \frac{dc(\text{Z})}{zdt}$$

$\frac{dc(B)}{dt}$  为导数，它的几何意义是：

$c-t$  曲线上某点切线的斜率。

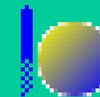


例如2700s时的  
瞬时速率:



$$\begin{aligned} \text{A点切线的斜率} &= \frac{(0 - 0.144) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(55.8 - 0) \times 10^2 \text{ s}} \\ &= -2.58 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = 2.58 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



### 3.1.2 定容反应速率

对于一般的化学反应：
$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$$

如果体积不变：

$$c_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{V}$$

则定义：
$$r = \frac{d\xi}{Vdt} = \frac{dc_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}} dt}$$

$r$ ——定容条件下的反应速率( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )

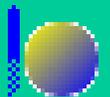
溶液中的化学反应：



$$r = -\frac{dc_A}{adt} = -\frac{dc_B}{bdt} = \frac{dc_Y}{ydt} = \frac{dc_Z}{zdt}$$

对于定容的气相反应：

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dp_B}{dt}$$



## § 3.2 浓度对反应速率的影响 ——速率方程



### 3.2.1 化学反应速率方程



### 3.2.2 由实验确定反应速率方程的 简单方法——初始速率法



### 3.2.3 浓度与时间的定量关系

返回

## 3.2.1 化学反应速率方程

40°C, CCl<sub>4</sub>中N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>分解反应的 $r:c(\text{N}_2\text{O}_5)$

| $t/s$ | $r:c(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{s}^{-1}$ | $t/s$ | $r:c(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{s}^{-1}$ |
|-------|---|-------|---|
| 0     | $3.65 \times 10^{-4}$                     | 1800  | $3.64 \times 10^{-4}$                     |
| 300   | $3.59 \times 10^{-4}$                     | 2400  | $3.62 \times 10^{-4}$                     |
| 600   | $3.60 \times 10^{-4}$                     | 3000  | $3.69 \times 10^{-4}$                     |
| 900   | $3.62 \times 10^{-4}$                     | 4200  | $3.61 \times 10^{-4}$                     |
| 1200  | $3.61 \times 10^{-4}$                     | 5400  | $3.68 \times 10^{-4}$                     |

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的分解速率与N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浓度的比值是恒定的, 即反应速率 $r$ 与 $c(\text{N}_2\text{O}_5)$ 成正比。

可见:  $r = kc(\text{N}_2\text{O}_5)$

对于一般的化学反应：



$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta$$

$\alpha, \beta$ —反应级数：若  $\alpha = 1$ ，A为一级反应； $\beta = 2$ ，B为二级反应，则  $\alpha + \beta = 3$ ，总反应级数为3。 $\alpha, \beta$  必须通过实验确定其值。通常  $\alpha \neq a, \beta \neq b$ 。

$k$ —反应速率系数：零级反应  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ；一级反应  $\text{s}^{-1}$ ；二级反应  $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ； $k$  不随浓度而变，但受温度的影响，通常温度升高， $k$  增大。

| 化学计量<br>方程  | 速率<br>方程   | 反应<br>级数 |
|---|--|----------|
| $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{<500\text{K}} \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$                                | $r = k[c(\text{NO}_2)]^2$                                      | 2        |
| $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$  | $r = kc(\text{H}_2)c(\text{I}_2)$                              | 1+1      |
| $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  | $r = k[c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2)$                          | 2+1      |
| $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$                                      | $r = k[c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2)$                          | 2+1      |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 3\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_3^-(\text{aq})$                  | $r = kc(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})c(\text{I}^-)$               | 1+1      |
| $5\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ | $r = kc(\text{Br}^-)c(\text{BrO}_3^-) \cdot [c(\text{H}^+)]^2$ | 1+1+2    |



### 3.2.2 由实验确定反应速率方程的简单方法—初始速率法

例如： $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{1073\text{K}} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$   
反应的有关实验数据如下：

| 试验编号 | $c(\text{H}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $c(\text{NO})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $r/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ |
|------|--|---|--|
| 1    | 0.0060   | 0.0010  | $7.9\times 10^{-7}$                                  |
| 2    | 0.0060   | 0.0020  | $3.2\times 10^{-6}$                                  |
| 3    | 0.0060   | 0.0040  | $1.3\times 10^{-5}$                                  |
| 4    | 0.0030   | 0.0040  | $6.4\times 10^{-6}$                                  |
| 5    | 0.0015   | 0.0040  | $3.2\times 10^{-6}$                                  |

该反应的速率方程：

$$r = k [c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2)$$

对NO而言是二级反应，对H<sub>2</sub>而言是一级反应。

试问如何求出反应速率系数？



### 3.2.3 浓度与时间的定量关系

$\text{N}_2\text{O}_5$ 在 $\text{CCl}_4$ 中的分解速率方程为:

$r(\text{N}_2\text{O}_5) = kc(\text{N}_2\text{O}_5)$  亦可写为:

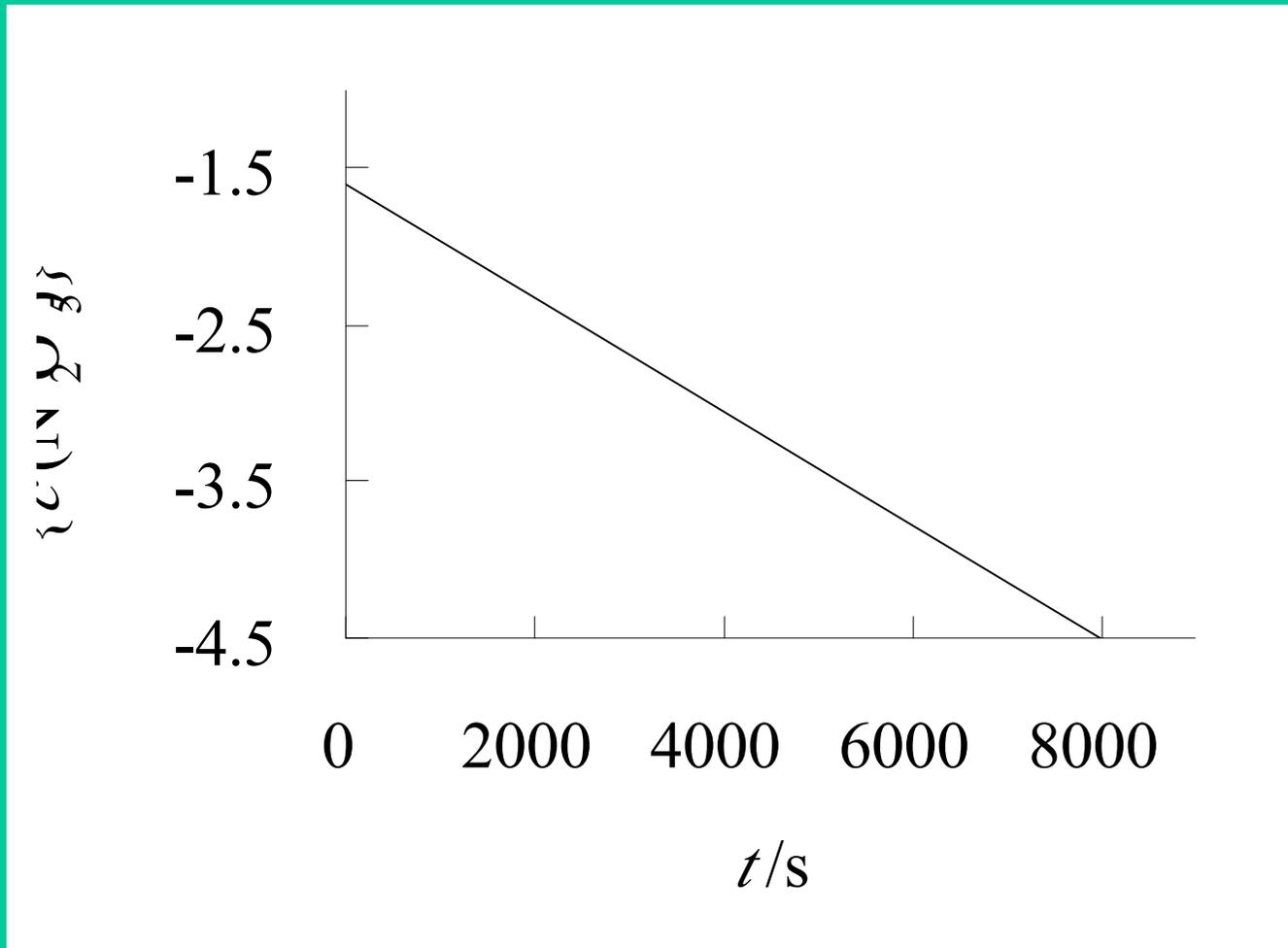
$$-\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} = kc(\text{N}_2\text{O}_5), \quad -\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{c(\text{N}_2\text{O}_5)} = kdt$$

$$-\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{c(\text{N}_2\text{O}_5)} = \int_0^t kdt \quad \ln \frac{c_t(\text{N}_2\text{O}_5)}{c_0(\text{N}_2\text{O}_5)} = -kt$$

$$\text{通式: } \ln \frac{c_t(\text{A})}{c_0(\text{A})} = -kt \text{ (一级反应)}$$

$$\text{又: } \ln\{c_t(\text{A})\} = -kt + \ln\{c_0(\text{A})\}$$

$\ln c-t$  关系应为直线



## 半衰期:

当反应物A的转化率为50%时所需的反应时间称为半衰期, 用  $t_{1/2}$  表示。

对于一级反应,其半衰期为:

$$\ln \frac{c_{t_{1/2}}}{c_0} = -kt_{1/2}, \quad \text{因 } c_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}c_0,$$

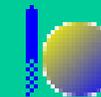
$$\text{则 } \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

## 零级、一级、二级反应的速率方程总结：

| 反应级数 | 反应速率方程                        | 积分速率方程   | 对 $t$ 的图是直线                 | 直线斜率 | $t_{1/2}$                    |
|------|-------------------------------|--|-----------------------------|------|------------------------------|
| 0    | $r = k$                       | $c_t(\mathbf{A}) = -kt + c_0(\mathbf{A})$                    | $c_t(\mathbf{A})$           | $-k$ | $\frac{c_0(\mathbf{A})}{2k}$ |
| 1    | $r = kc(\mathbf{A})$          | $\ln\{c_t(\mathbf{A})\} = -kt + \ln\{c_0(\mathbf{A})\}$      | $\ln\{c_t(\mathbf{A})\}$    | $-k$ | $\frac{0.693}{k}$            |
| 2    | $r = k[c(\mathbf{A})]^2$<br>* | $\frac{1}{c_t(\mathbf{A})} = kt + \frac{1}{c_0(\mathbf{A})}$ | $\frac{1}{c_t(\mathbf{A})}$ | $k$  | $\frac{1}{kc_0(\mathbf{A})}$ |

\*仅适用于只有一种反应物的二级反应。



## § 3.3 温度对反应速率的影响 —Arrhenius方程

 3.3.1 Arrhenius方程

 3.3.2 Arrhenius方程的应用

 3.3.3 对Arrhenius方程的进一步分析

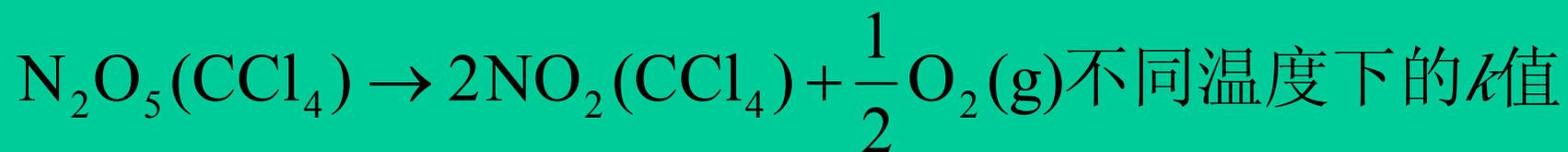
 返回

### 3.3.1 Arrhenius方程

反应速率方程  $r = kc_A^\alpha c_B^\beta$

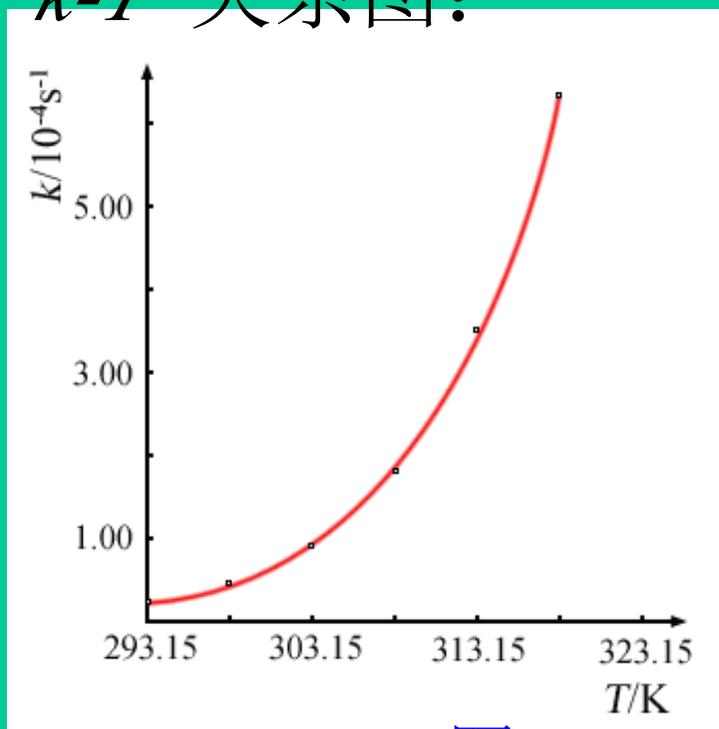
影响反应速率的因素有： $k$ 和 $c_B$

$k$ 与温度有关， $T$ 增大，一般 $k$ 也增大，但 $k \sim T$ 不是线性关系。

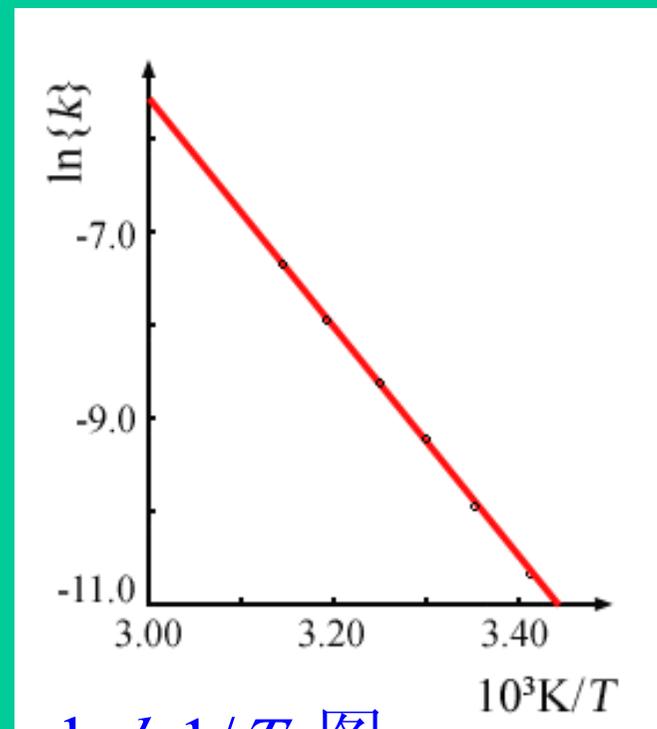


| $T/\text{K}$ | $k/\text{s}^{-1}$      | $\{1/T\}$             | $\ln\{k\}$ |
|--------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 293.15       | $0.235 \times 10^{-4}$ | $3.41 \times 10^{-3}$ | -10.659    |
| 298.15       | $0.469 \times 10^{-4}$ | $3.35 \times 10^{-3}$ | -9.967     |
| 303.15       | $0.933 \times 10^{-4}$ | $3.30 \times 10^{-3}$ | -9.280     |
| 308.15       | $1.82 \times 10^{-4}$  | $3.25 \times 10^{-3}$ | -8.612     |
| 313.15       | $3.62 \times 10^{-4}$  | $3.19 \times 10^{-3}$ | -7.924     |
| 318.15       | $6.29 \times 10^{-4}$  | $3.14 \times 10^{-3}$ | -7.371     |

## $k$ - $T$ 关系图:



$k$ - $T$  图



$\ln k$ - $1/T$  图

## Arrhenius 方程:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{指数形式})$$

$k_0$ —指前参量

$E_a$ —实验活化能, 单位为  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{对数形式: } \ln \{k\} = \ln \{k_0\} - \frac{E_a}{RT}$$

显然  $\ln \{k\} - \{1/T\}$  为直线关系,

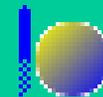
直线的斜率为  $-\frac{E_a}{R}$ ,

直线的截距为  $\ln \{k_0\}$  。

由 Arrhenius 方程可定义  $E_a$ :

$$\frac{d \ln \{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\text{则 } E_a = RT^2 \frac{d \ln \{k\}}{dT}$$



## 3.3.2 Arrhenius方程的应用

1. 已知  $T_1—k_1$ ,  $T_2—k_2$ , 求  $E_a$

$$T = T_1 \text{ 时, } \ln k_1 = \ln k_0 - E_a / RT_1$$

$$T = T_2 \text{ 时, } \ln k_2 = \ln k_0 - E_a / RT_2$$

两式相减, 整理得到:

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

通常活化能的数值在  $40 \sim 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  之间, 多数为  $60 \sim 250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

## 2. 由 $E_a$ 计算反应速率系数



已知：  $T_1=298.15\text{K}$ ,  $k_1=0.469 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$

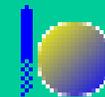
$T_2=318.15\text{K}$ ,  $k_2=6.29 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$

求：  $E_a$ 及 $338.15\text{K}$ 时的 $k_3$ 。

解：  $E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = 102\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)$$

$$k_3 = 6.12 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$



### 3.3.3 对Arrhenius方程的进一步分析

1. 在  $k = k_0 e^{-E_a / RT}$  ,  $E_a$ 处于方程的指数项中, 对 $k$ 有显著影响, 在室温下,  $E_a$ 每增加 $4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $k$ 值降低约80%;

2. 温度升高,  $k$ 增大, 一般反应温度每升高 $10^\circ\text{C}$ ,  $k$ 将增大2~10倍;

3. 根据  $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$  对同一反应，升高一定温度，在高温区值增加较少，因此对于原本反应温度不高的反应，可采用升温的方法提高反应速率；

4. 对不同反应，升高相同温度， $E_a$ 大的反应  $k$  增大的倍数多，因此升高温度对反应慢的反应有明显的加速作用。



## § 3.4 反应速率理论和反应机理简介

 3.4.1 碰撞理论

 3.4.2 活化络合物理论

 3.4.3 活化能与反应速率

 3.4.4 反应机理与元反应

 返回

### 3.4.1 碰撞理论

以气体分子运动论为基础，主要用于气相双分子反应。

例如：反应



$$r = kc(\text{NO})c(\text{O}_3)$$

发生反应的两个基本前提：

- 发生碰撞的分子应有足够高的能量
- 碰撞的几何方位要适当

能够发生反应的碰撞为有效碰撞。

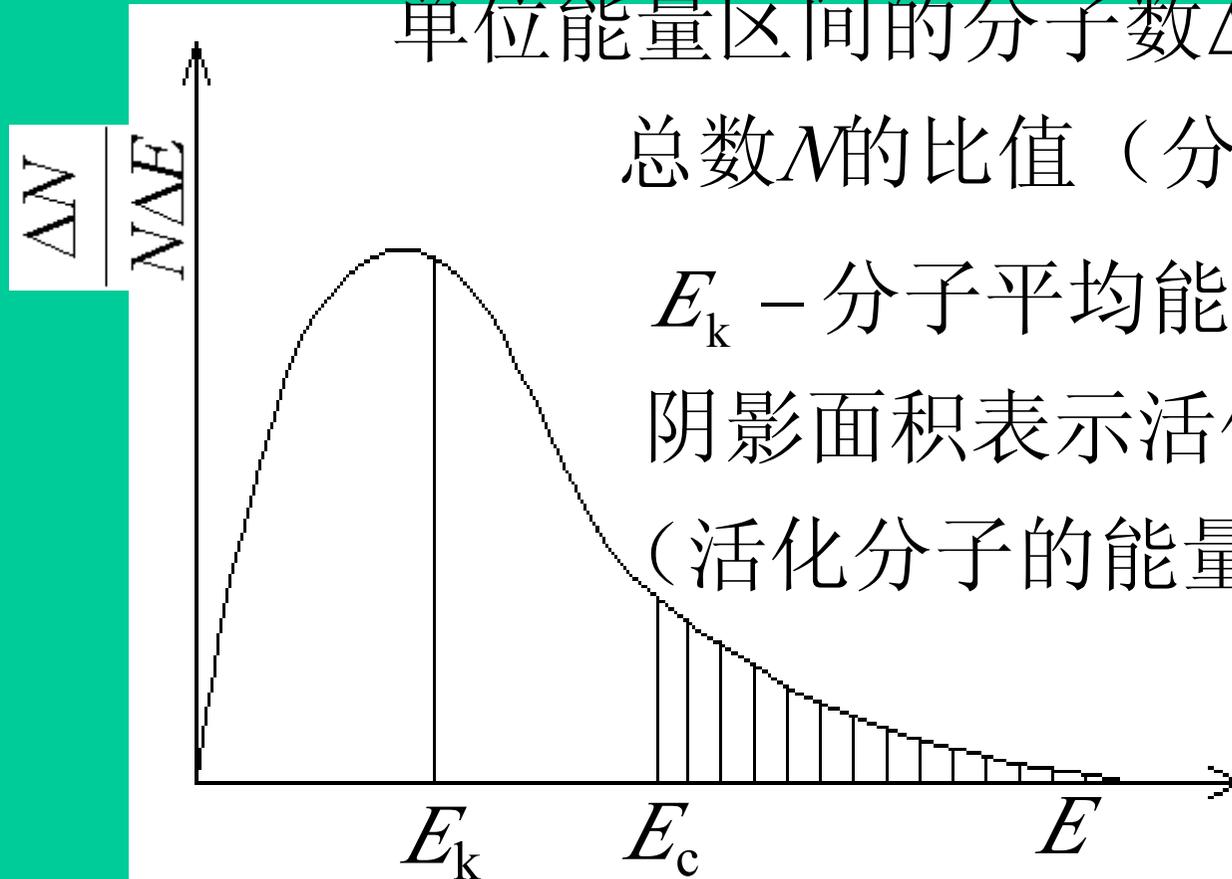
能够发生有效碰撞的分子为活化分子。

$\frac{\Delta N}{N\Delta E}$  表示具有能量  $E \sim (E + \Delta E)$  范围内

单位能量区间的分子数  $\Delta N$  与分子总数  $N$  的比值 (分子分数)

$E_k$  - 分子平均能量

阴影面积表示活化分子分数  
(活化分子的能量  $\geq E_c$ )



气体分子的能量分布和活化能

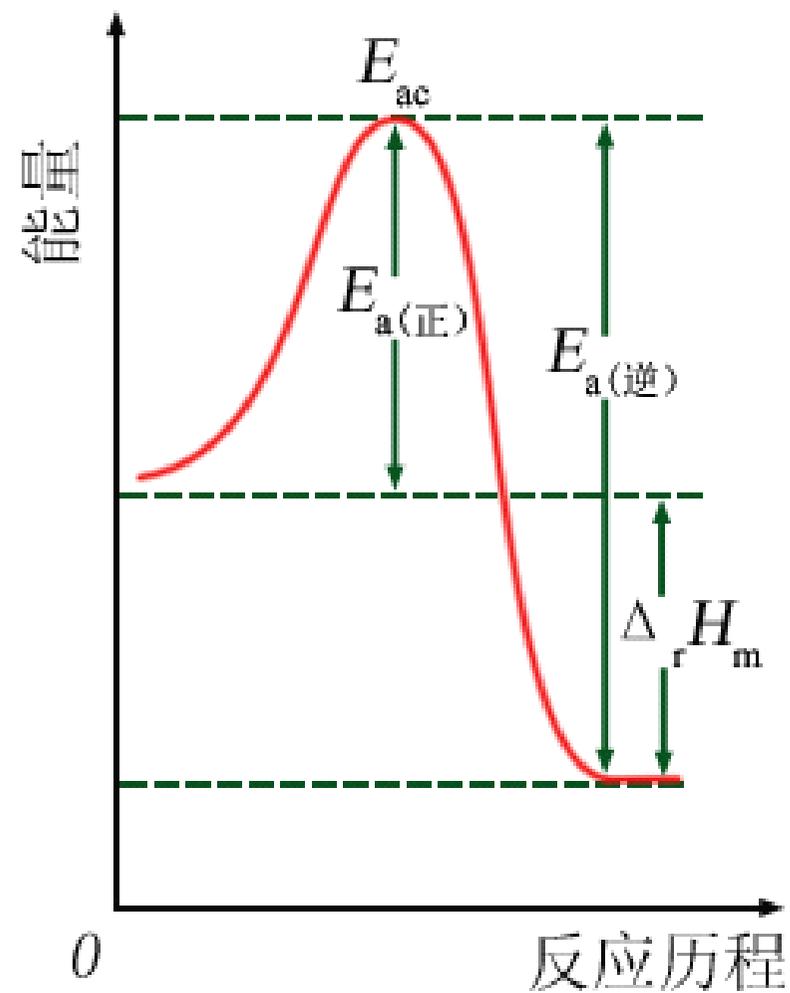
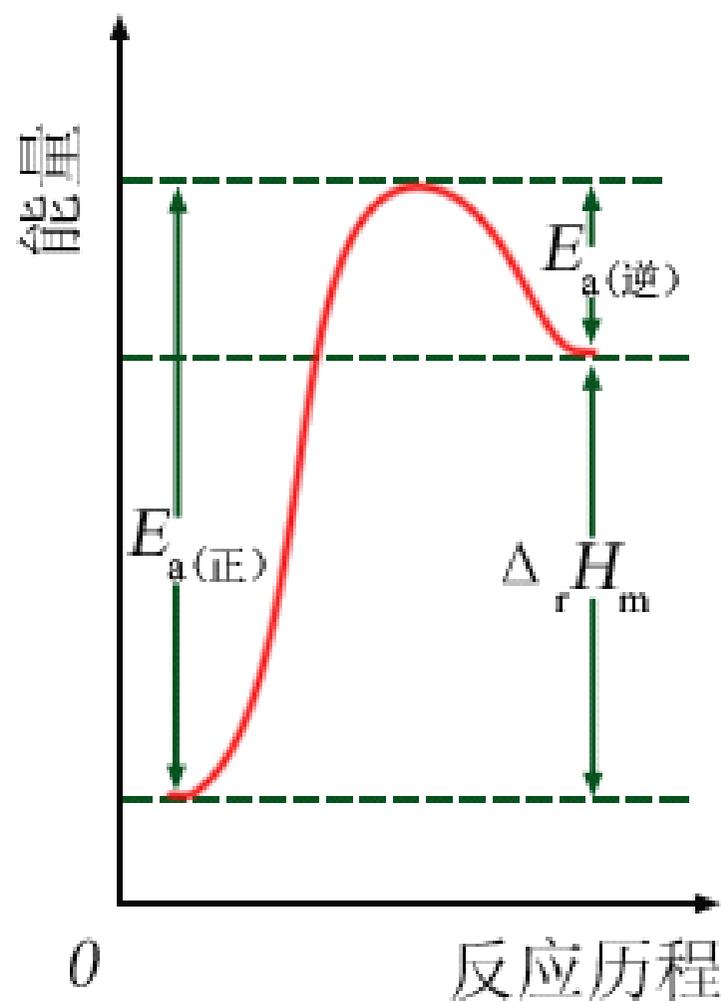


### 3.4.2 活化络合物理论(过渡态理论)

以量子力学对反应过程中的能量变化的研究为依据，认为从反应物到生成物之间形成了势能较高的活化络合物，活化络合物所处的状态叫过渡态。

例如反应： $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

其活化络合物为 ，具有较高的势能 $E_{ac}$ 。它很不稳定，很快分解为产物分子 $\text{NO}_2$ 和 $\text{O}_2$ 。



化学反应过程中能量变化曲线

$E_{(I)}$ —反应物(始态)势能

$E_{(II)}$ —生成物(终态)势能

正反应的活化能  $E_{a(\text{正})} = E_{ac} - E_{(I)}$

逆反应的活化能  $E_{a(\text{逆})} = E_{ac} - E_{(II)}$

$$\Delta_r H_m = E_{(II)} - E_{(I)} = [E_{ac} - E_{a(\text{逆})}] - [E_{ac} - E_{a(\text{正})}]$$

$$\Delta_r H_m = E_{a(\text{正})} - E_{a(\text{逆})}$$

$E_{a(\text{正})} < E_{a(\text{逆})}$ ,  $\Delta_r H_m < 0$ , 为放热反应;

$E_{a(\text{正})} > E_{a(\text{逆})}$ ,  $\Delta_r H_m > 0$ , 为吸热反应。



### 3.4.3 活化能与反应速率

Arrhenius活化能：有普通分子转化为活化分子所需要的能量。

Tolman活化能： $E_a = E^* - \bar{E}_k$

$E^*$  — 活化分子的平均能量

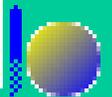
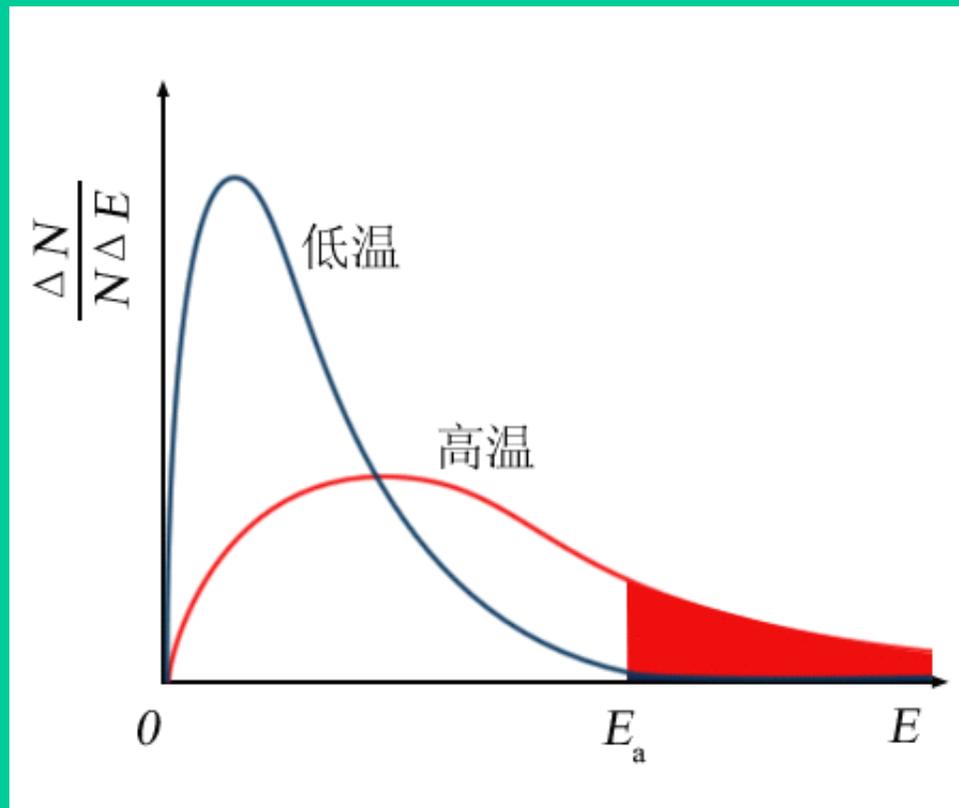
$\bar{E}_k$  — 反应物分子平均能量

对于气相双分子简单反应，碰撞理论已推算出： $E_a = E_c + 1/2RT \approx E_c$ 。

常把 $E_a$ 看作在一定温度范围内不受温度的影响。

**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。



### 3.4.4 反应机理与元反应

**反应机理：** 化学反应过程中经历的真实反应步骤的集合。

**元反应：** 由反应物一步生成生成物的反应，没有可用宏观实验方法检测到的中间产物。

**意义：** 通过实验一旦证实某一有确定反应物和生成物的反应为元反应，就可以根据化学反应计量方程式直接写出其速率方程式。例如：

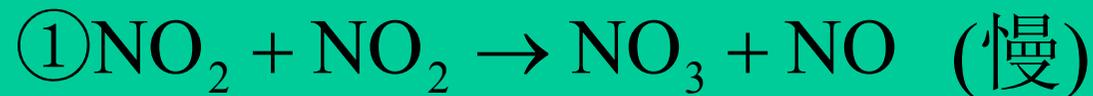


$$\text{则 } r = kc(\text{NO})c(\text{O}_3)$$

**复合反应：**由两个或两个以上的反应组合而成的总反应。在复合反应中，可用实验检测到中间产物的存在，但它被后面的一步或几步反应消耗掉，因而不出现在总反应方程式中。



为由下列两步组成的复合反应



中间产物 $\text{NO}_3$ 可被光谱检测到，但是没有从混合物中分离出来。

控制步骤的速率方程式： $r = k[c(\text{NO}_2)]^2$

反应机理的研究是一个十分复杂而艰难的任务。

**意义：**若清楚反应是如何进行的，则可以有效控制反应的快慢，以获得期望产物。

一般的过程是：采用分子光谱等研究手段检测反应过程中的中间产物，据此推断反应历程，再以实验获得的速率方程验证。

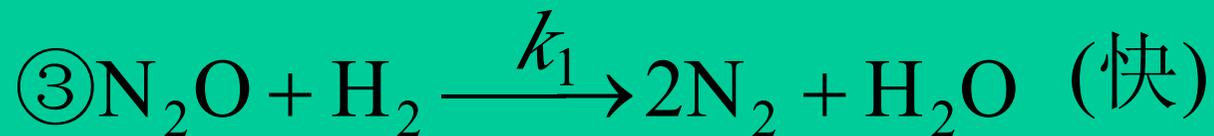
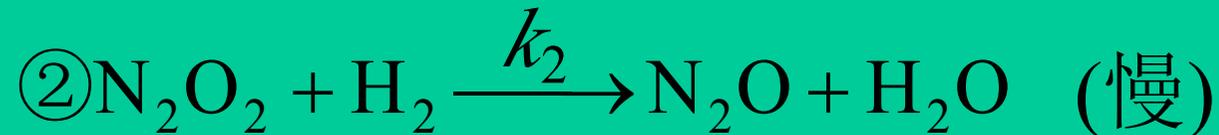
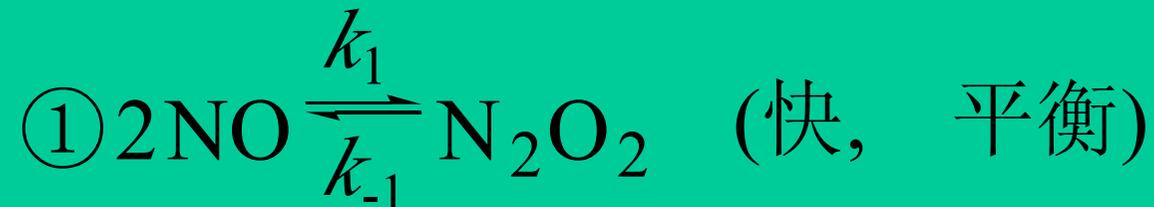
一个合理的反应机理应满足：

- 全部元反应的加和应为化学计量反应方程式
- 由反应机理得出的速率方程应与实验所得一致

例题：一氧化氮被还原为氮气和水：



根据光谱学研究提出的反应机理是：



依据这一反应机理推断其速率方程式，并确定相关物种的反应级数。

解：按照速率控制步骤(最慢的一步)

$$r = k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{H}_2)$$

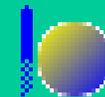
$\text{N}_2\text{O}_2$ 是中间产物，根据第一步的快速平衡，

$$\text{则 } k_1 [c(\text{NO})]^2 = k_{-1} c(\text{N}_2\text{O}_2)$$

$$c(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2$$

$$\begin{aligned} \text{代入 } r &= k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2) \\ &= k [c(\text{NO})]^2 c(\text{H}_2) \end{aligned}$$

该反应对NO是二级反应，对 $\text{H}_2$ 是一级反应。



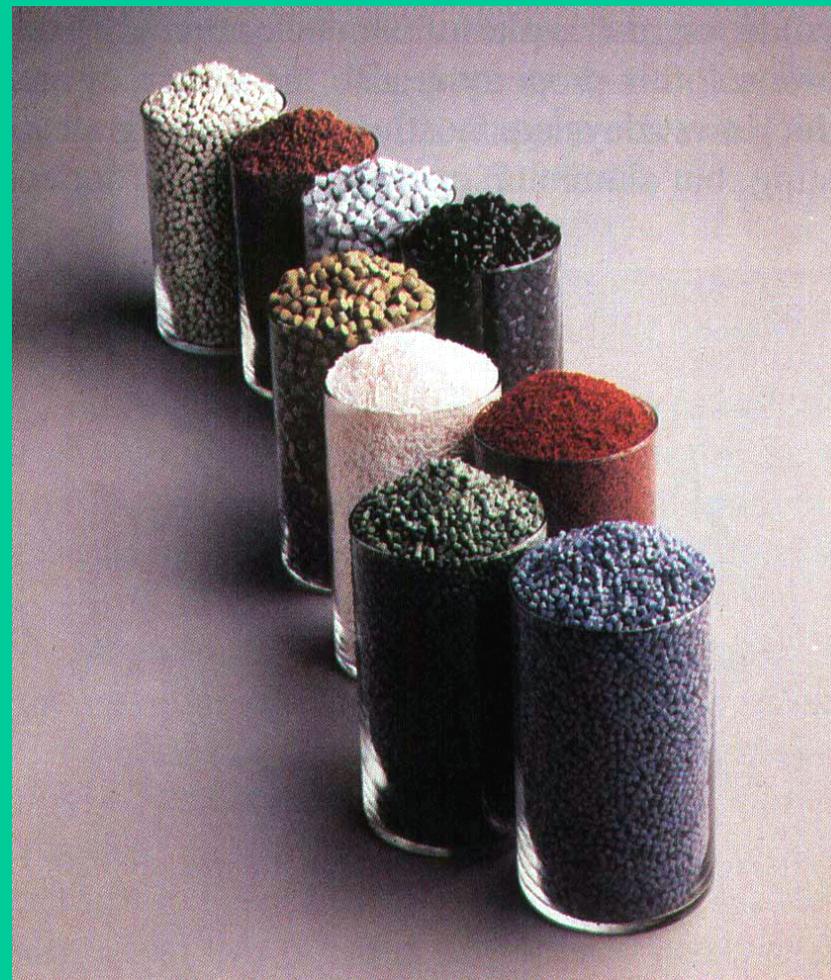
## § 3.5 催化剂和催化作用

-  3.5.1 催化剂与催化作用的基本特征
-  3.5.2 均相催化与多相催化
-  3.5.3 酶催化

返回

## 3.5.1 催化剂与催化作用的基本特征

**催化剂：**存在少量就能加快反应而本身最后并无损耗的物质。



## 催化作用的特点：

- ①只能对热力学上可能发生的反应起作用。
- ②通过改变反应途径以缩短达到平衡的时间。
- ③催化剂有选择性，选择不同的催化剂会有利于不同种产物的生成。
- ④只有在特定的条件下催化剂才能表现活性。



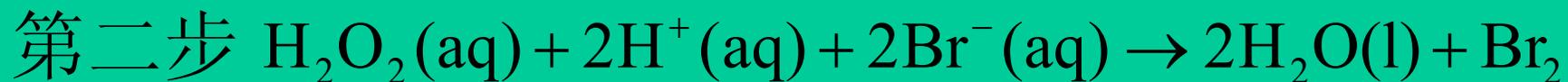
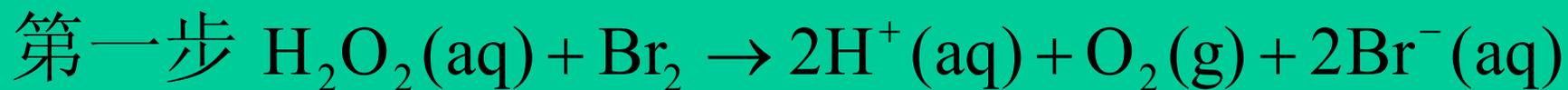
## 3.5.2 均相催化与多相催化

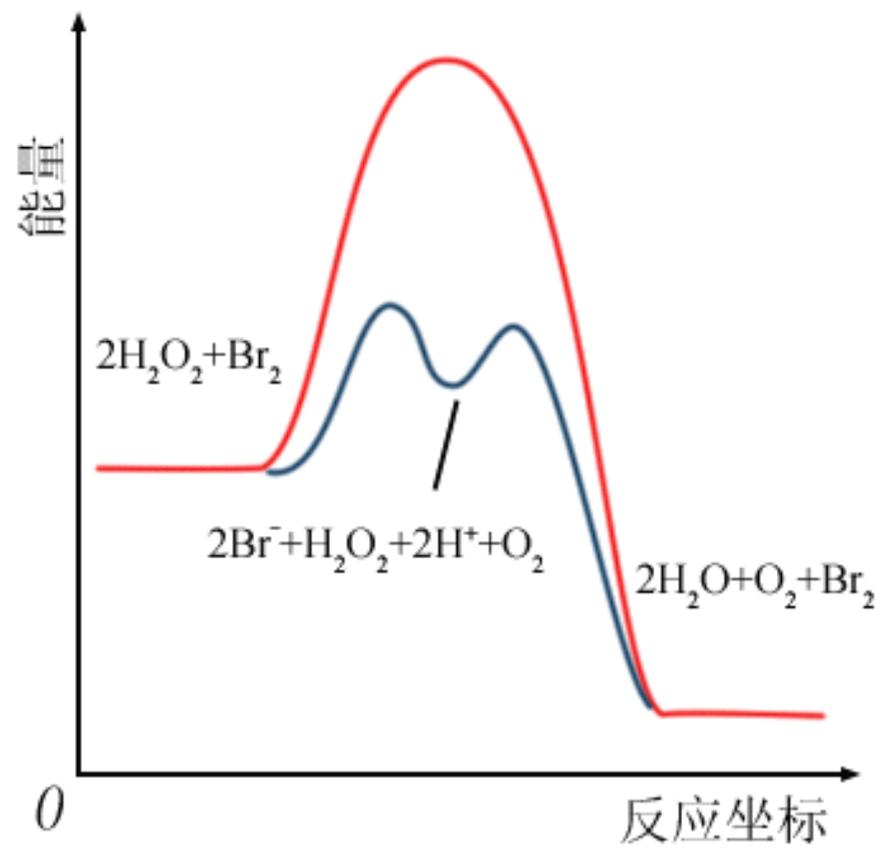
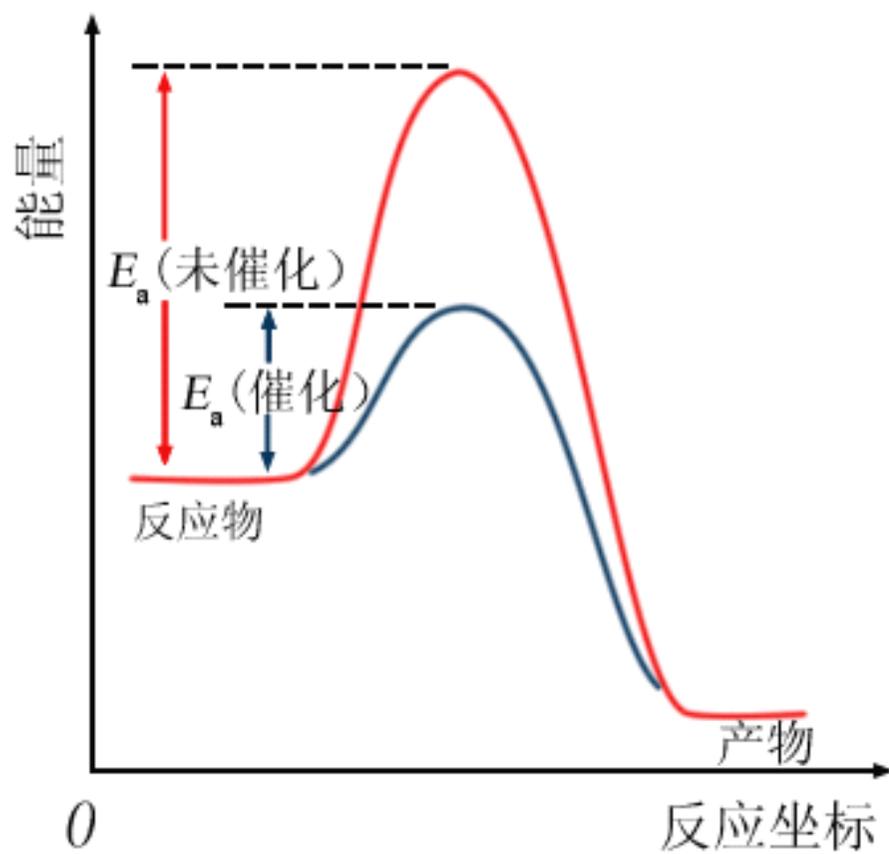
### 1.均相催化:

催化剂与反应物种在同一相中的催化反应。  
没有催化剂存在时，过氧化氢的分解反应为：

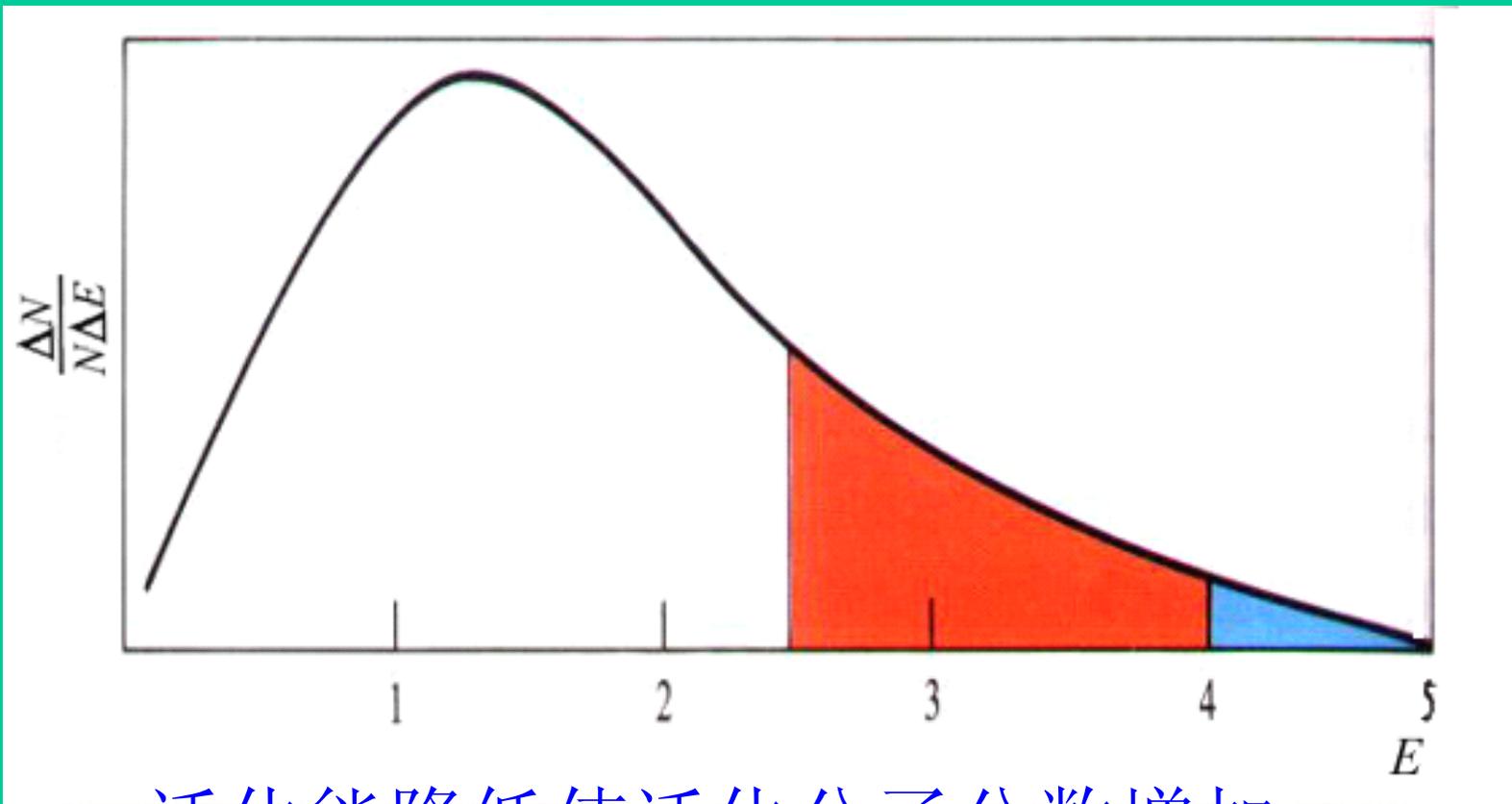


加入催化剂 $\text{Br}_2$ ，可以加快 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解，分解反应的机理是：





催化剂对反应活化能的影响



## 活化能降低使活化分子分数增加

实验结果表明，催化剂参与的分解反应，改变了反应机理，降低了反应活化能，增大了活化分子分数，反应速率显著增大。

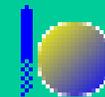
## 2.多相催化:

催化剂与反应物种不属于同一物相的催化反应。

汽车尾气(NO和CO)的催化转化:



反应在固相催化剂表面的活性中心上进行, 催化剂分散在陶瓷载体上, 其表面积很大, 活性中心足够多, 尾气可与催化剂充分接触。



### 3.5.3 酶催化

**酶催化：**以酶为催化剂的反应。

特点：①高效  
②高选择性  
③条件温和

