

Chapter 7
Rate of Chemical Reaction

**Are you
ready?**

Outline

◆ §7-1 **化学反应速率的定义及其表示方法**

Definition and expression of
chemical reaction rate

◆ §7-2 **反应速率理论简介**

Abstract of reaction rate theory

◆ §7-3 **影响化学反应速率的因素**

Influence factors of chemical
reaction rate



§7-1 Definition and expression of chemical reaction rate

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





$$-\frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} = \frac{\Delta c(\text{NO})}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t}$$



$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{g} \frac{\Delta[\text{G}]}{\Delta t} = \frac{1}{h} \frac{\Delta[\text{H}]}{\Delta t}$$



§7-2 Abstract of reaction rate theory

◆ 2-1 碰撞理论 (Collision Theory)

- Chemical reaction will take place only by collision of reactor molecules, atoms, or ions.

反应速率 \propto 碰撞次数



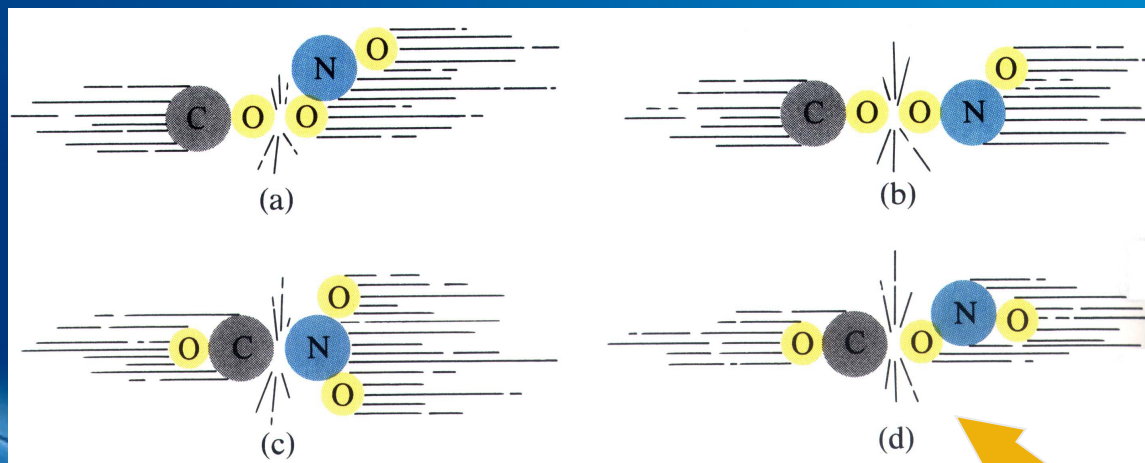
➤ 反应物分子之间并不是每一次碰撞都能发生反应。只有能量足够大的分子（或原子、离子）的碰撞才能发生化学反应。这种碰撞叫做有效碰撞 (effective collision)。

发生有效碰撞的分子（或原子、离子）称为活化分子 (activated molecule)。



➤ Only the collisions of activated molecules with suitable orientation can lead to chemical reactions.

活化分子要采取合适的取向进行碰撞才能发生化学反应。



effective collision



◆ 2-2 过渡态理论 (Transition State Theory)

➤ Chemical reaction is associated with not only molecular collision, but also the process undergoing transition state (activated coordination compound).

反应速率与活化配合物的浓度、分解能力有关。



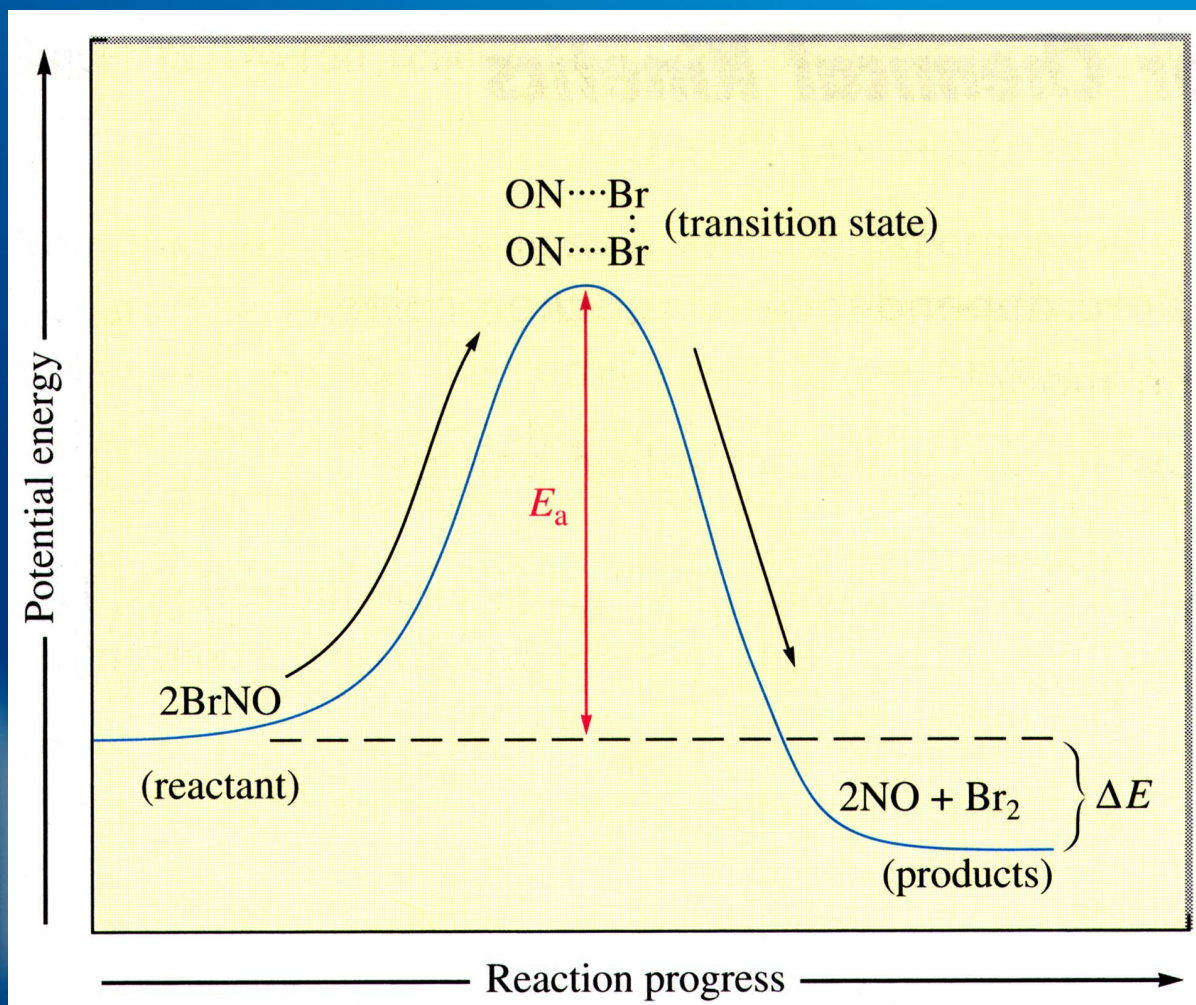
反应物
(始态)

活化配合物
(过渡态)

产物
(终态)

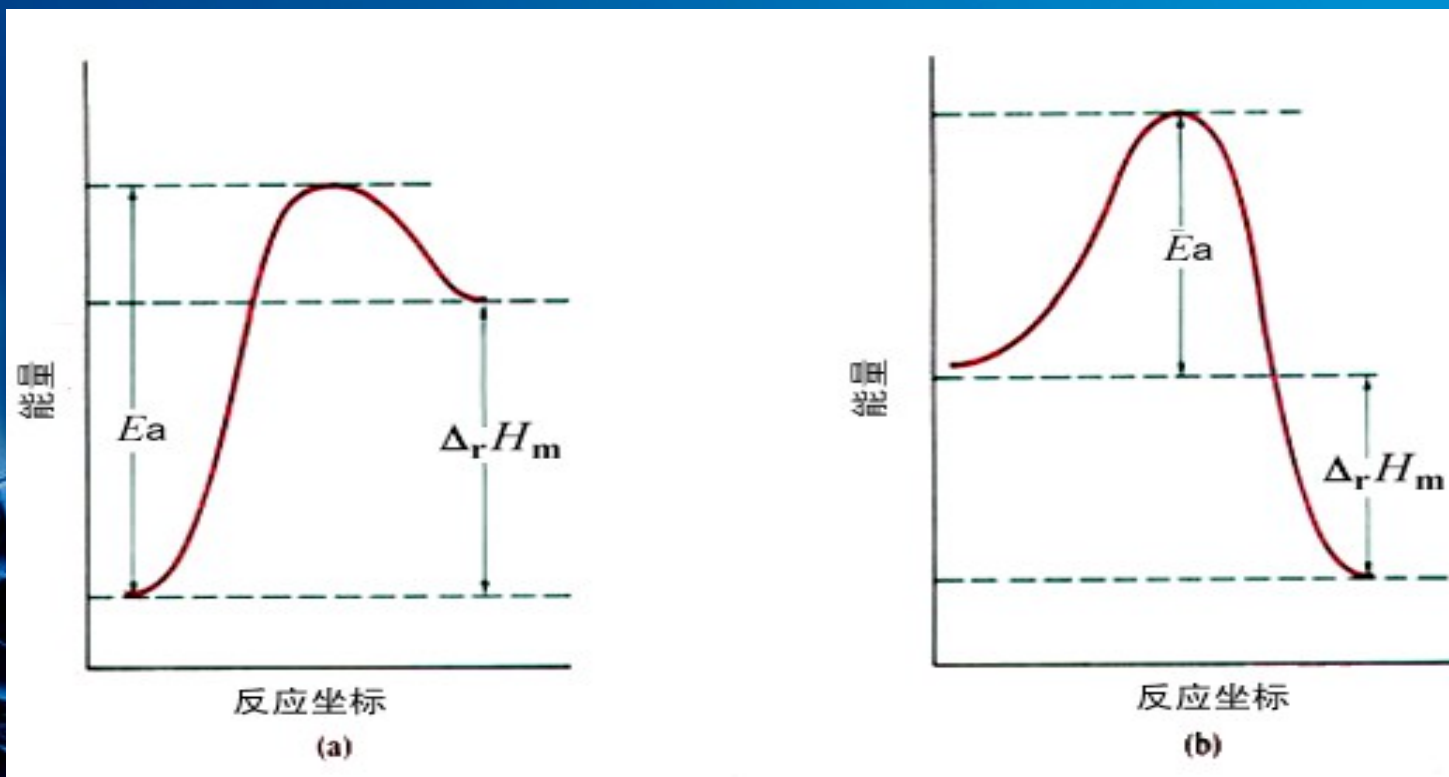


➤ 活化配合物的能量与反应物的平均能量的差值叫做活化能 (Activation energy , E_a)。



- 正、逆反应经过同一个活化状态。
- 正反应的活化能与逆反应活化能差值即反应的热效应。

$$E_{a\text{正}} - E_{a\text{逆}} = \Delta_r H$$



§7-3 Influence factors of chemical reaction rate

◆ 3-1 浓度对化学反应速率的影响

(1) 反应物浓度与反应速率的关系

✧ 基元反应 (elementary reaction) 反应物分子在有效碰撞中**一步直接**转化为产物的反应。





$$v = k[A]^a [B]^b$$

质量作用定律
(mass action law)

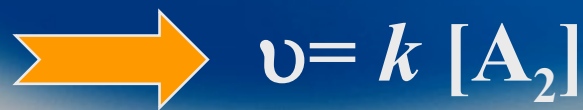
v 的单位 : $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

k 为速率常数 , 与 T 有关 , 与 c 无关。



✧ 非基元反应 (nonelementary reaction)

由两个或多个基元反应步骤完成的反应，叫**非基元反应或复杂反应** (complex reaction)



✧ 反应分子数和反应级数

(molecularity of reaction and reaction order)

反应的分子数 是指基元反应或复杂反应的基元步骤中发生反应所需要的微粒（分子、原子、离子或自由基）的数目。

反应级数 是反应速率方程中各反应物浓度的指数之和。



✧ 速率常数 k 的单位

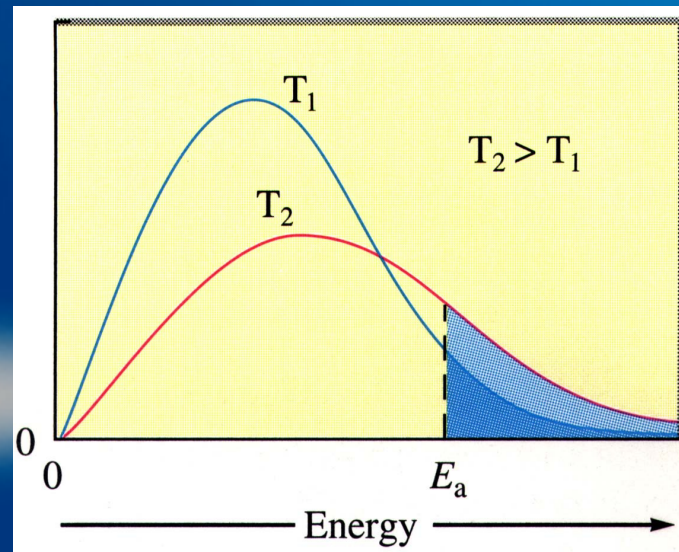
反应级数	k 的单位
零级反应: $v = k [A]^0$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
一级反应: $v = k [A]$	s^{-1}
二级反应: $v = k [A]^2$	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
n 级反应	$\text{dm}^{3(n-1)} \cdot \text{mol}^{-(n-1)} \cdot \text{s}^{-1}$



◆ 3-2 温度对化学反应速率的影响

温度升高，大多数化学反应的速度加快。

- T: higher, 分子运动速率加快，反应物分子间碰撞频率增大。
- T: higher: 活化分子百分数 (percentage) 增大。



Arrhenius 公式： $k = A e^{-E_a / RT}$

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

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

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

Where, k is the reaction rate constant

E_a is the activated energy

T is temperature

R is ideal gas constant



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

$$E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) = \Delta_r H$$

吸热反应： $\Delta_r H > 0$ $E_a(\text{正}) > E_a(\text{逆})$

- 升高温度时，正反应速率增加的幅度大
- 对于吸热反应，升高温度，反应向正方向移动。



◆ 3-3 催化剂对化学反应速率的影响

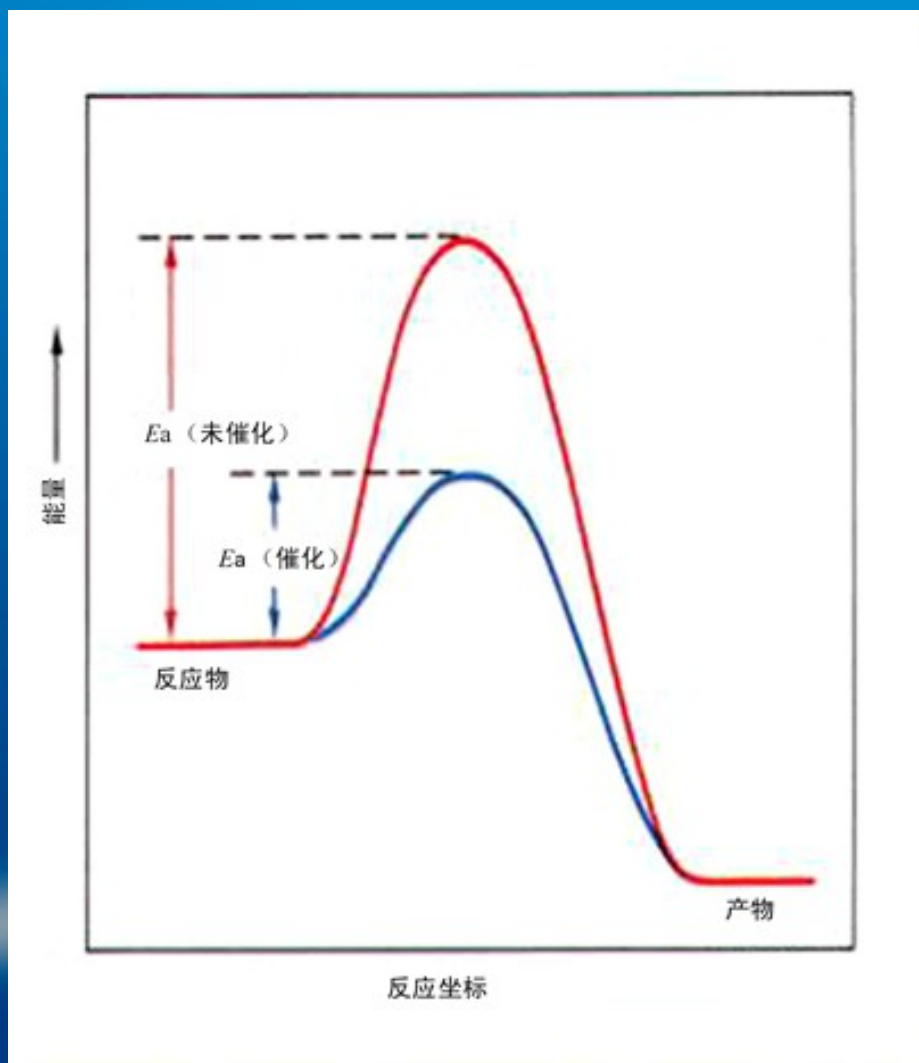
催化剂降低了反应的 E_a ;

不改变反应的 G ,

也不改变平衡常数 K

;

缩短平衡到达的时间, 加快平衡的到来。



催化作用的特点：

- 只能对热力学上可能发生的（自发）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；
- 通过改变催化剂可以改变反应方向。

