

从热力学的角度来分析,我们前面提到的汽车尾气的治理反应是可以自发进行的,而且推动力很大,进行得也应很完全,那为什么还要想别的办法治理呢?这是因为反应速率太慢。对于合成氨反应,本来升温对反应的产率不利,为什么实际生产中还要在 600 °C 下进行呢?这也是为了加快反应速率,使反应能够真正实现。有关反应速率的问题是化学动力学研究的对象。

化学反应的速率(快慢)千差万别。例如,炸药的爆炸、水溶液中的酸碱反应或沉淀反应、照相底片的感光反应等几乎瞬间完成,而反应釜中乙烯的聚合速率按小时计,室温下塑料的老化速率按年计,地壳内煤或石油的形成则要经过几十万年的时间。前面讲的汽车尾气 NO 的治理反应,虽然从热力学角度考虑能自发进行,而且推动力很大,反应可以进行得很完全,但反应速率却慢到不可察觉的程度。反应速率的大小,主要取决于反应的本质,但也受浓度(或压力)、温度、催化剂及辐射等因素的影响。

3.1 化学反应速率的表示

化学反应速率过去定义为浓度随时间的变化率,因使用不便,目前定义为:单位体积的反应系统中,反应进度随时间的变化率,用符号 r 表示。对于反应



化学反应速率的定义式为

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (3.2)$$

即用单位时间、单位体积内化学反应进度来定义反应速率。式中, V 为系统的体积; r 的常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

由

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

化学反应速率的定义式也可写成

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{V dt} \quad (3.3)$$

对于液相反应和在等容容器中进行的气相反应,系统的体积恒定,则有 $c(\text{B}) = \frac{n_{\text{B}}}{V}$ [$c(\text{B})$ 代表 B 物质的浓度],故式(3.3)可写成

$$r = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \frac{dc(\text{B})}{dt} \quad (3.4)$$

需要注意的是,式(3.3)、式(3.4)中的化学计量数 ν_{B} 的取值,仍是对产物取正,对反应物取负。这样可以保证化学反应速率总是正值。

显然,按照化学反应速率的这种定义方法(对比过去的 $r = \pm \frac{dc}{dt}$),无论用哪种物质的物质的量的变化来表示反应速率,其结果都是一样的。但由于反应进度和化学计量数有关,所以在表示化学反应速率时,必须写明相应的化学反应方程式。

由化学反应速率的定义,可知测定反应速率的一般方法。

3.2 化学反应速率的测定

要测定化学反应速率,可测量不同时间某一反应物(或产物)的浓度,绘制浓度随时间的变化曲线,从中求出某时刻曲线的斜率 $[dc(\text{B})/dt]$,此斜率再乘以 ν_{B}^{-1} 即为该反应在此时的反应速率。

反应速率测量的关键是能够准确地测定反应物(或产物)的浓度和对应的时间。但因为在反应系统未达到平衡之前,系统中各物质的浓度时刻都在变化,这就给反应速率的测定带来一定困难。浓度的测定一般有化学法和物理法两大类。化学法(通常采用滴定法)一般用于液相反应,但这种方法在某时刻从系统取出待测样品的同时,必须使该反应立即停止进行(如用降温、稀释、加阻化剂等方法),以确保样品中被测物质的浓度为取样时的浓度。这种方法不仅操作麻烦,误差也较大。因此常用与系统浓度有关的物理性质(如压力、体积、旋光度、折射率、电导、颜色和光谱等)进行快速测定或连续测定。如对 H_2O_2 分解反应,常采用量气管测定 O_2 体积随时间的变化,然后计算 O_2 的生成量及 H_2O_2 的分解量。无论采用哪种方法,都要求在反应过程中,浓度和时间的对应性要准确。

对于反应速率很快的反应,用传统的滴定法是不行的,必须采取快速分析方法。现在激光的采用已使观测的时间标度降至 $1 \text{ ps}(10^{-12} \text{ s})$ 。总之,反应速率的测定要根据具体情况出发,采用合适的方法,才能得到满意的结果。

研究反应速率变化规律的目的,就在于加速或促进有利反应的发生,抑制或避免不利反应(如金属腐蚀、危险品爆炸等)的发生。因此了解影响化学反应速率的因素就非常重要了。

3.3 影响化学反应速率的因素

3.3.1 浓度对反应速率的影响

浓度影响反应速率,这是中学已经学过的内容,但当时没有给出定量关系。19 世纪中期,挪

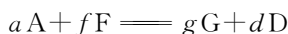
威化学家古德贝格(Guldberg)和瓦格(Waage)总结出了质量作用定律,该定律只适用于元反应。

1. 元反应

直接作用一步完成的简单反应称为元反应(或称基元反应)。而一般的化学反应都是要经过若干个简单反应步骤才能完成的。组成总反应的一系列元反应的步骤称为反应历程或反应机理。反应历程必须经过实验的判断和检验来确定。

2. 质量作用定律

大量实验证明,在给定温度条件下,对于元反应,反应速率与各反应物的浓度的幂乘积成正比,其中各浓度的幂次为反应方程式中相应组分的化学计量数。这就是质量作用定律,其相应的数学表达式称为反应速率方程式。对于元反应



其反应速率方程式为

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc(B)}{dt} = k[c(A)]^a [c(F)]^f \quad (3.5)$$

式中, k 称为反应速率常数。温度一定,反应速率常数为一定值,与浓度无关。当所有反应物的浓度均为单位浓度时, k 在数值上等于反应速率 r ,它体现反应本身的属性。 k 值越大,表明给定条件下该反应速率越快。

3. 反应级数

对于一般化学反应(不一定是元反应) $aA + fF \rightleftharpoons gG + dD$,由实验数据得出的经验速率方程,一般也可写成与式(3.5)相类似的幂乘积形式:

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc(B)}{dt} = k[c(A)]^\alpha [c(F)]^\beta \quad (3.6)$$

式中各浓度的幂次 α 和 β ,分别称为反应组分A和F的反应分级数,量纲为1。反应总级数(简称反应级数) n 为各组分反应分级数的代数和: $n = \alpha + \beta$ 。反应级数的大小表示浓度对反应速率影响的程度,反应级数越大,则反应速率受浓度的影响越大。

元反应的反应级数都是简单的正整数(如可为一级或二级等),而对于非元反应的级数还可以是零、分数或负数等。反应级数、反应分级数必须通过实验确定。

化学反应按反应级数可分为一级、二级、三级及零级反应等。各级反应都有特定的浓度-时间关系。确定反应级数是研究反应速率的首要问题。现分别讨论各级反应的特点,并着重讨论一级反应。

4. 一级反应

一级反应(反应速率与反应物浓度的一次方成正比)较为常见,也比较简单。如放射性同位素的衰变、一些热分解反应以及分子重排反应等多属于一级反应。

(1) 一级反应的速率方程 对于任何一个一级反应: $B \longrightarrow$ 产物,其反应速率方程式为

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

即

$$-\frac{dc(B)}{c(B)} = k dt$$

两边积分

$$\int_{c(\text{B})_0}^{c(\text{B})_t} -\frac{dc(\text{B})}{c(\text{B})} = \int_0^t k dt$$

得

$$\ln \frac{c(\text{B})_t}{c(\text{B})_0} = -kt \quad \text{或} \quad \lg \frac{c(\text{B})_t}{c(\text{B})_0} = -\frac{kt}{2.303} \quad (3.7)$$

式中, $c(\text{B})_0$ 为反应物的初始浓度(即 $t=0$ 时的浓度); $c(\text{B})_t$ 为反应物在 t 时刻的浓度。

(2) 一级反应的特征 根据式(3.7)可概括出一级反应的特征:

① $\ln c(\text{B})_t$ 与 t 呈直线关系,直线的斜率为 $-k$ 。利用这一特点,可以测定反应级数。即利用测得的不同时间的 $c(\text{B})_t$,作 $\ln c(\text{B})_t$ 随时间的变化曲线,如是直线即为一级反应。这种方法称为作图法。

另一种确定是否为一级反应的方法是尝试法。即将测得的不同时间的 t 与 $c(\text{B})_t$ 代入式(3.7),计算出反应速率常数 k ,如都得到同一个 k 值,则说明是一级反应。

上述两种方法是较常用的确定反应级数的方法,对于其他级数的反应同样适用。

② 半衰期(指反应物消耗一半所需的时间,用 $t_{1/2}$ 表示)与反应物的初始浓度无关,而与反应速率常数成反比(原因读者可以自己证明),即

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (3.8)$$

放射性同位素衰变掉一半数量(或放射性活度减少到一半)所需的时间称为该放射性元素的半衰期,它是放射性同位素的一种特征常数。例如, ^{235}U 的半衰期为 8×10^8 a, ^{223}Fr (钫)的半衰期为 22 min, ^{14}C 的半衰期为 5 730 a 等。某些放射性同位素的衰变可以作为估算化石、矿石、陨石以及地球年龄的基础。如 ^{238}U 通常用于陨石和矿石年龄的估算, ^{14}C 用于确定考古学发现物和化石的年龄。美国科学家利比(Libby)因在用 ^{14}C 确定地质和考古来源物质的地质年代方面的贡献而获得了1960年诺贝尔化学奖。

1965年,我国建成了国内第一座 ^{14}C 断代实验室。著名考古学家夏鼐对 ^{14}C 测定考古年代的作用给予了极高的评价:“由于 ^{14}C 测定年代法的采用,使不同地区的各种新石器文化有了时间关系的框架,使中国的新石器考古学因为有了确切的年代序列而进入了一个新时期。”

例 3.1 从考古发现的某古书卷中取出的小块纸片,测得其中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的值为现在活的植物体内 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值的0.795倍,试估算该古书的年代。已知 ^{14}C 的半衰期为5 730 a。

解 提示:所有活的生物有机体均保持恒定的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值,而当生物有机体死亡后停止摄取糖类,则 ^{14}C 的含量随 ^{14}C 的衰变而减少。假设题中给出的比值正比于 ^{14}C 浓度的变化(^{14}C 的衰变反应为 $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + ^0_1\text{e}$)。

因为放射性衰变反应是一级反应,则有

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5\,730\text{ a}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

而 $c(\text{B})_t = 0.795c(\text{B})_0$, 所以有

$$1.21 \times 10^{-4} t = \ln \frac{c(\text{B})_0}{c(\text{B})_t} = \ln 1.26$$

$$t = 1910 \text{ a}$$

所以,该古书是一千九百多年前的遗物(从发现时算起)。

2021年,四川省文物考古研究院联合北京大学对三星堆祭祀坑提取炭屑样品使用 ^{14}C 年代检测方法进行了分析,对年代分布区间进行了初步判定。其中三星堆四号坑的 ^{14}C 测年数据为公元前1199年至公元前1017年(概率为95.4%,相当于殷墟三、四期)或公元前1123年至公元前1045年(概率为68.3%),印证了三星堆新发现的四号坑属于商代晚期。

估算陨石和矿石的年龄、确定考古学发现物和化石的年龄,也是用类似的方法。

在放射性元素(如 ^{235}U)符号中,其左上角的数字等于原子核的质量数——即组成核的质子和中子数的总和。具有确定电荷数 Z 和中子数 N 的原子核所对应的一类原子叫核素,常用符号 ${}^A_Z\text{X}$ 表示,其中 X 为元素符号,左上角 A 表示核的质量数,左下角 Z 为原子序数。 $^{235}_{92}\text{U}$ 就是铀的一种核素。原子序数相同、质量数不同的核素称为同位素,它们在元素周期表中占据同一位置。例如,氢有三种同位素 ^1H 、 ^2H 、 ^3H 。同位素的核外电子数相同,物理、化学性质相近,但核性质的差别可能很大。如 ^3H 能发射 β 射线,而 ^1H 、 ^2H 却是稳定核素。

迄今已发现的核素共有2000多种,其中稳定核素只有270余种。不稳定的原子核能自发地放射出射线变成另一种原子核,这种过程称为核衰变。这些核能自发地放射出射线的性质称为放射性。具有这种特性的核素称为放射性核素,不具有这种性质的核素称为稳定核素。核衰变是放射性核素的特征核性质,在一般情况下,不受外界条件如温度、压力、电磁场等的影响。

核衰变可根据其放射出的射线性质进行分类,常见的有: α 衰变、 β 衰变和 γ 跃迁。 α 衰变放出的是 α 粒子——氦核; β 衰变放出的是电子; γ 跃迁放出的是 γ 光子。

H_2O_2 (过氧化氢)是一种重要的氧化剂,在医药上用作消毒杀菌剂(3%的 H_2O_2),在工业上广泛用于漂白织物、纸浆、皮革、油脂等(市场上销售的漂白水就有过氧化氢)。 H_2O_2 还大量用于制造化学药品和化工产品。

例 3.2 化学反应 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 为一级反应,其反应速率常数 $k = 0.041 \text{ min}^{-1}$ 。

- (1) 若 H_2O_2 的起始浓度 $c_0 = 0.500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应 10 min 时的浓度是多少?
- (2) H_2O_2 在溶液中分解一半需多少时间?

解 (1) 将有关数据代入 $\ln \frac{c(\text{B})_0}{c(\text{B})_t} = kt$, 得

$$\ln \frac{0.500}{c(\text{B})_t} = 0.041 \text{ min}^{-1} \times 10 \text{ min}$$

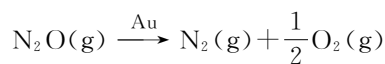
则

$$c(\text{B})_t = 0.332 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- (2) 根据 $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$, 则 $t_{1/2} = \frac{0.693}{0.041 \text{ min}^{-1}} = 16.9 \text{ min}$ 。

5. 其他级数的反应

凡反应速率与浓度无关(即与浓度的零次方成正比)的反应均属零级反应。高压下一些气体在金属催化剂上的分解是典型的零级反应。例如,氧化亚氮在细颗粒金表面的热分解反应:



其反应速率方程为

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

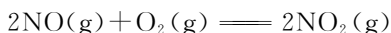
由反应速率方程可见, N_2O 的分解反应以匀速进行, 与反应物的浓度无关。

元反应 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的反应速率方程为

$$r = kc(\text{NO}_2)c(\text{CO})$$

所以该反应是一个二级反应。

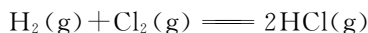
三级反应比较少见, 其中 NO 被 O_2 氧化的反应比较重要:



该反应的速率方程为

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

对于非元反应, 反应级数就比较复杂了。反应级数既可以是正整数, 也可以是零、分数, 甚至是负数。如



该反应的速率方程为

$$r = kc(\text{H}_2)[\text{c}(\text{Cl}_2)]^{1/2}$$

该反应为 $3/2$ 级反应。而某些金属在空气中被氧化(生锈)生成氧化膜, 膜越厚则膜的生长速率越慢, 这是负一级反应, 即所谓的“生锈越严重的金属越不容易再生锈”。有的反应甚至无法说出其反应级数, 这正说明化学反应历程的复杂性。目前尚未发现四级和四级以上的反应。

3.3.2 温度对反应速率的影响

温度是影响化学反应速率的重要因素, 温度对反应速率的影响是通过反应速率常数 k 来体现的。一般来说, 无论是吸热反应还是放热反应, 温度升高反应速率都加快。根据实践, 范托夫归纳出一个经验规律: 对一般反应, 常温下温度每升高 10 K, 反应速率常数增为原来的 2~4 倍,

$$\text{即 } \frac{k_{T+10\text{K}}}{k_T} = 2 \sim 4。$$

1. 阿伦尼乌斯公式

1889 年, 瑞典的科学家阿伦尼乌斯(Arrhenius)总结了大量实验数据, 得出了著名的阿伦尼乌斯公式。它给出了反应速率常数与温度的定量关系:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.9)$$

式中, A 为指前因子; E_a 为反应的活化能, 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 A 与 E_a 都是非常重要的动力学参量, 均可由实验求得。当反应的温度区间变化不大时, E_a 和 A 都不随温度改变, 是反应的特性常

数。由于 E_a 在指数位置, 所以它对 k 的影响很大。

阿伦尼乌斯公式的对数表达式为

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3.10)$$

若温度变化范围不大, E_a 可作为常数, 将上式积分, 温度 T_1 时的反应速率常数为 k_1 , 温度 T_2 时的反应速率常数为 k_2 , 则得阿伦尼乌斯公式的定积分表达式:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (3.11)$$

利用式(3.11)可以进行许多有关计算。例如, 对于某一反应, 若已知反应的活化能及某一温度的反应速率常数, 则可求另一温度的反应速率常数; 而如能测得两个不同温度下的反应速率常数, 则可以利用该式求反应的活化能等。

例 3.3 在 28°C 时, 鲜牛奶约 4 h 变酸(即牛奶变质); 但在 5°C 的冰箱里, 鲜牛奶可保持 48 h 才变酸。设牛奶变酸的反应速率与变酸时间成反比, 试估算牛奶变酸反应的活化能和温度由 18°C 升至 28°C 牛奶变酸反应速率变化的倍数。

解 (1) 反应的活化能 按题意 $T_1 = 278\text{ K}$, $T_2 = 301\text{ K}$, 而 $\frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2}{k_1} \approx \frac{t_1}{t_2} = \frac{48}{4}$, 又因为

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

即

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(301\text{ K} - 278\text{ K})}{8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 278\text{ K} \times 301\text{ K}} \approx \ln \frac{48}{4} = 2.485$$

求得

$$E_a \approx 75\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 反应速率变化倍数

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{75\,000\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \times (301\text{ K} - 291\text{ K})}{8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 291\text{ K} \times 301\text{ K}} = 1.03$$

故

$$\frac{r_2}{r_1} \approx 2.8$$

所以牛奶变酸反应的活化能约为 $75\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (活化能较小, 所以牛奶比较容易变酸), 28°C 时变酸反应速率是 18°C 时的 2.8 倍, 其结果与范托夫经验规律一致。

阿伦尼乌斯(1859—1927)是瑞典物理化学家, 上述阿伦尼乌斯公式是他在 1889 年提出来的。但他更大的贡献是在电解质溶液的电离理论上的, 并因此获得 1903 年诺贝尔化学奖。阿伦尼乌斯 24 岁时, 在他的博士论文中首次提出, 电解质分子在水溶液中会解离, 而不需要电流。这一观点与当时流行的观点相反, 完全超出了当时学术界的认识, 因此在论文答辩时仅获得了有保留通过的等级。由于论文成绩低, 阿伦尼乌斯不能在他的母校乌普萨拉大学和瑞典其他学校任教。为此, 他把论文的副本



科学家简介

寄给了国外的一些著名化学家,其中包括德国化学家奥斯特瓦尔德和荷兰化学家范托夫。他们对阿伦尼乌斯的观点非常支持,奥斯特瓦尔德于1884年还亲自到瑞典会见了。后来阿伦尼乌斯离开了乌普萨拉大学,来到了奥斯特瓦尔德身边。两人相互合作,奥斯特瓦尔德帮助他继续进行电离理论的研究。阿伦尼乌斯于1887年发表了完整的电离理论论文,但一些科学家仍持怀疑态度,由于奥斯特瓦尔德和范托夫的一贯支持和科学的不断发展,电离学说逐渐被人们所接受。

阿伦尼乌斯成名后,各国科研机构 and 大学争相请他去工作,当得知瑞典国王表示瑞典离不开他时,他谢绝了那些邀请,而担任了斯德哥尔摩诺贝尔物理化学研究所所长。

2. 温度对反应速率影响的其他类型

除了大多数反应的反应速率与温度的关系符合阿伦尼乌斯公式外,还有一些其他类型的反应,如图3.1所示。

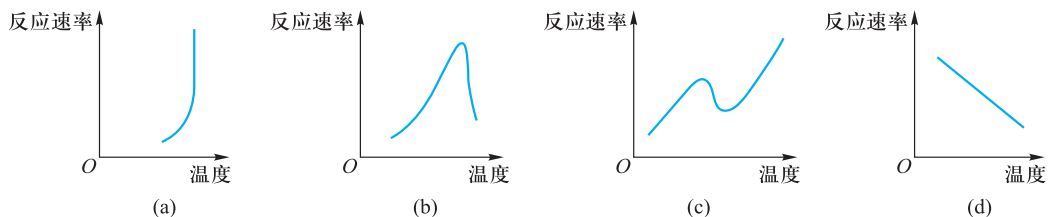


图 3.1 反应速率与温度关系的各种类型

图3.1中,(a)为爆炸反应。当达到一定温度极限时,反应速率突然增大。(b)为酶催化反应。温度太高或太低都不利于生物酶的活性;某些受吸附速率控制的多相催化反应,也有类似的情况。(c)为某些含碳化合物的氧化反应等。可能是由于温度升高时,副反应对主反应产生较大影响,而使得温度与反应速率的关系复杂化。(d)为NO与O₂生成NO₂的反应,温度升高反应速率反而下降。

3.3.3 反应的活化能和催化剂

1. 活化能

按照碰撞理论,发生反应的分子必须发生碰撞。但若是每一次碰撞都能引起化学反应的话,几乎任何气体反应都会在瞬间完成。但实际上只有那些具有比平均能量高得多,且以合适的方位相互碰撞的分子才能引起反应。能起反应的碰撞称为有效碰撞,能发生有效碰撞的分子称为活化分子。

在一定温度下,将具有一定能量的分子百分数对分子能量作图,得到分子能量分布曲线图,如图3.2所示。图中 E_c 表示活化分子的最低能量, E 表示分子的平均能量。活化分子所具有的最低能量与反应物分子的平均能量之差称为活化能,用 E_a 表示。

艾琳(H. D. Eyring)等提出的过渡态理论认为:反应物分子并不只是通过简单碰撞直接形成产物,而是必须经过一个形成高能量活化配合物的状态(过渡态),再转化成产物。将反应物分子

的平均势能与活化配合物的势能差这个能垒,称为正反应的活化能 $[E_a(\text{正})]$ 。将产物分子的平均势能与活化配合物的势能差这个能垒,称为逆反应的活化能 $[E_a(\text{逆})]$,如图 3.3 所示。由图可知, $\Delta H = E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆})$ 。

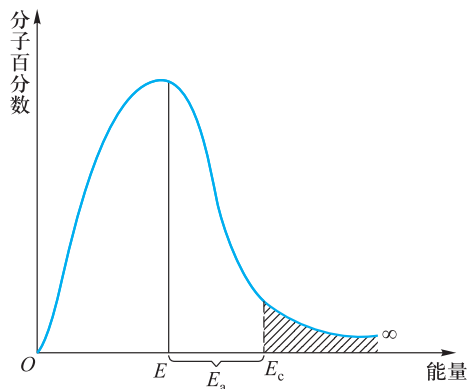


图 3.2 一定温度下的分子能量分布曲线图

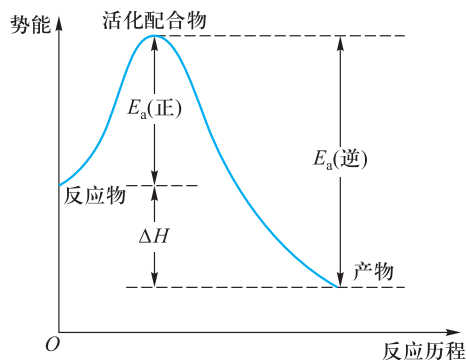


图 3.3 反应历程势能变化示意图

活化能越高,活化分子数越少,反应速率越慢。活化能的大小取决于反应物的本性,它是决定化学反应速率的内在因素。活化能小于 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的反应,其反应速率通常会非常快,反应可瞬间完成;活化能大于 $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的反应,其反应速率通常会非常慢。前面提到的汽车尾气中 NO 治理反应的活化能较大,因此察觉不到该反应的进行。

[演示实验] 神奇的催化剂

取三个吸滤瓶,在侧面出口处分别接上三个未充气的气球。向三个吸滤瓶中分别加入一定量的 H_2O_2 ,然后向其中两个吸滤瓶中分别加入少量 Fe 粉和 MnO_2 粉,迅速用橡胶塞将瓶口塞紧,观察三个气球的变化情况。由此可得出什么结论?

[演示实验] 大象牙膏

将约 50 mL H_2O_2 溶液(质量分数 30%)倒入烧杯中,倒入约 30 mL 的洗洁精,轻轻搅拌使两者充分混合。在另一个烧杯中装约 20 mL 水,加入约 0.5 g KI,搅拌直至溶解。取锥形瓶放在塑料托盘中央,将 H_2O_2 与洗洁精混合溶液倒入锥形瓶中,再将 KI 水溶液迅速倒入锥形瓶中。观察发生的现象。

实验中, H_2O_2 快速分解而释放了大量 O_2 ,在洗洁精中产生大量的泡沫(泡沫量大且很像牙膏,提供大象刷牙也似乎绰绰有余,因此该实验也被形象地称为“大象牙膏”实验)。请读者思考: H_2O_2 发生快速分解反应的原因是什么?

注:授课教师可根据教学实际选作。

2. 催化剂

催化剂(又称触媒)是能显著改变反应速率,而本身的组成、质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。凡能加快反应速率的催化剂叫正催化剂,能减慢反应速率的催化剂叫负催化剂。通常所说的催化剂一般指的是正催化剂。催化剂的主要特征包括:

- (1) 降低反应的活化能(见图 3.4)。
- (2) 只能缩短平衡到达的时间,而不能改变平衡状态(原因请读者自己考虑)。即催化剂能



演示实验

演示实验

同时加快正、逆反应速率,但只能用于热力学认为有可能进行的反应,却不能实现热力学认为不能自发进行的反应。

(3) 有特殊的选择性。某一种催化剂往往只能对某一反应有催化作用。例如,以水煤气($\text{CO} + \text{H}_2$)为原料,使用不同催化剂(配以不同的反应条件)可以得到不同产物:甲醇、甲烷、合成汽油(烷烃和烯烃混合物)或固体石蜡等。

(4) 少量杂质常能强烈地影响催化活性。能增强催化剂活性的物质称为助催化剂,如在合成氨时,常于 Fe 催化剂中加少量 K、Ca、Al 等的氧化物作为助催化剂。能使催化剂的活性和选择性降低或消失的物质称为催化毒物,如合成氨时,S、N、P 的化合物(如 CS_2 、 HCN 、 PH_3 等)以及某些重金属(如 Hg、Pb 等)即为催化毒物。

催化剂与反应物同处于一相中的催化反应称为均相催化反应。如 I^- 催化 H_2O_2 分解的反应,由于催化剂与反应物均在液相中,该反应即为典型的均相催化反应。催化剂与反应物不处于一相中的催化反应称为多相催化反应或非均相催化反应。

多相催化反应在化工生产和科学实验中最为常见。多相催化反应发生在两相的界面上,通常催化剂为多孔固体,反应物为液体或气体。固体催化剂表面是不均匀的,表面上只有一部分点对反应物分子起活化作用,这些点被称为活性中心。

多相催化反应通常可按下述七步进行:① 反应物的外扩散——反应物向催化剂外表面扩散;② 反应物的内扩散——在催化剂外表面的反应物向催化剂孔内扩散;③ 反应物的化学吸附;④ 表面化学反应;⑤ 产物脱附;⑥ 产物内扩散;⑦ 产物外扩散。其中,化学吸附是最重要的步骤,化学吸附使反应物分子得到活化,降低了化学反应的活化能。因此,催化反应若要进行,必须至少有一种反应物分子在催化剂表面上发生化学吸附。

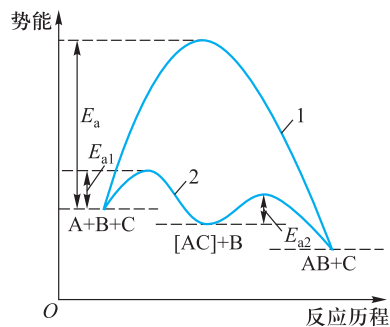
合成氨反应是典型的多相催化反应。常用催化剂为含有 Al_2O_3 、 K_2O 、 CaO 等成分的多组分 Fe 催化剂。

首先 N_2 在 Fe 催化剂上被活性吸附并离解为 N,然后通过逐步加氢反应,连续生成 NH 、 NH_2 和 NH_3 ,最后 NH_3 在 Fe 催化剂表面上脱附而生成气态的 NH_3 。合成氨的反应历程为

- ① $\text{N}_2(\text{气}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{吸附})$
- ② $\text{N}_2(\text{吸附}) \longrightarrow 2\text{N}(\text{吸附})$
- ③ $\text{H}_2(\text{气}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{吸附})$
- ④ $\text{H}_2(\text{吸附}) \longrightarrow 2\text{H}(\text{吸附})$
- ⑤ $\text{N} + \text{H} \longrightarrow \text{NH}(\text{生成亚胺})$
- ⑥ $\text{NH} + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2(\text{生成酰胺})$
- ⑦ $\text{NH}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_3(\text{吸附})$
- ⑧ $\text{NH}_3(\text{吸附}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{气体})$

实验证明, N_2 活性吸附是最慢的一步,是表面反应过程的控制步骤。

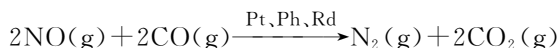
合成氨反应一般在 773 K 下进行。没有催化剂时,合成氨反应的活化能约为 $326 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,使用还原铁粉作催化剂时,反应活化能降低至 $175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于改变了反应历程,降低了反应活化能,从而大大加快了反应速率。



1—无催化剂;2—有催化剂

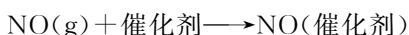
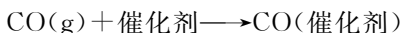
图 3.4 催化剂对活化能的影响

汽车尾气的治理也是利用催化反应。在汽车排气管中有三元催化器,三元催化器的载体部件是一块多孔陶瓷材料,上面覆盖着一层铂(Pt)、铑(Rh)、钯(Pd)等贵金属催化剂和稀土组成的涂层。通过汽车排气管中的三元催化器,可以将汽车尾气排出的 NO 和 CO 催化转变为无害的氮气和二氧化碳:



催化反应的反应历程为

① 吸附:



② 化学反应与脱附:



实验表明 N_2O 的还原较 NO 要慢,因此 N_2O 在 $\text{NO} + \text{CO}$ 的反应中只是中间体。

生物体内的化学反应,几乎都是在酶的催化作用下进行的。酶是动植物和微生物产生的具有高效催化能力的蛋白质,其相对分子质量为 $10^4 \sim 10^6$,酶催化比一般催化反应更具特色:

① 用量少而催化效率高。酶与一般催化剂一样,虽然在细胞中相对含量很低,却能使一个慢速反应变成快速反应。

② 具有高度的选择性。如尿素酶只能催化尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 水解为 NH_3 和 CO_2 的反应,但不能催化尿素的取代物水解反应。每种酶能催化一种反应,这就是酶作用的专一性。已知的酶有水解酶、异构化酶、胃酶、氧化还原酶等 2000 多种。

③ 所需要的反应条件温和。如某些植物内部的固氮酶在常温常压下就能固定空气中的氮并将其转化为氨,而以铁为催化剂的工业合成氨则需要高温高压。但值得注意的是酶易失活。一般的催化剂在一定条件下会因中毒而失去催化活性,而酶却较其他催化剂更加脆弱,更易失去活性。

由于酶催化具有许多优点,使化学模拟生物酶成为催化研究的活跃领域。如固氮和光合作用的模拟都有十分重要的意义。

3. 加快反应速率的方法

从活化分子和活化能的观点来看,凡能增加单位体积内活化分子总数的方法都可以使反应速率加快。具体有以下方法:

(1) 增大浓度或气体压力 增大浓度或气体压力,即增加单位体积中活化分子的总数(但活化分子的百分数并没有增加)。用这种方法加快反应速率的效果是有限的。

(2) 升高温度 增加了活化分子的百分数,从而增大了单位体积中活化分子的总数,当然也会增加单位时间内分子碰撞的次数(次要影响)。此法在一定温度范围内是很有效的。但是高温既耗能,又会增加设备投资,有时还会降低产率,且产物可能不稳定或引发副反应而影响产率或纯度。

(3) 降低反应活化能 常温下反应物分子的能量不大,活化分子百分数通常很小。若能设法

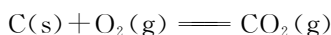
降低反应的活化能,则在温度和浓度不变的条件下,就能有效地使更多的分子成为活化分子,增加活化分子的百分数,加快反应速率。通常可用加催化剂改变反应途径来降低活化能,正如前面做过的演示实验①一样,加入 MnO_2 粉者反应速率最快,加入 Fe 粉者次之,未加催化剂者最慢。

3.4 影响多相化学反应速率的因素

对于多相反应系统,除了上述的影响因素外,还有两个重要影响因素。以气固反应为例,由于反应物处于不同的气、固两相,反应是在相界面进行的,因此多相反应的速率和相界面面积的大小有关。相界面面积越大,反应速率越快。例如,磨细的煤粉与空气的混合物不但燃烧迅速,而且还会发生爆炸。影响多相反应速率的另一个重要因素是扩散作用。只有通过扩散,反应物才能不断地到达相界面,产物才能不断地离开相界面。在相界面面积与扩散这两个影响因素中,往往扩散作用显得更为重要。在实验室和实际生产中,为了提高有固相参与反应的反应速率,总要从相界面面积和扩散两个方面来改善反应条件。例如,在煤燃烧时,先将其粉碎以扩大反应的相界面面积,再通过鼓风加快反应物和产物的扩散,从而大大加快煤燃烧反应速率。

除了上述两个重要影响因素外,还有一些其他影响因素。如对固气、固液反应而言,反应物或产物在固体表面的吸附或脱附速率也同样影响反应速率等。

当多相系统中有纯态物质参加反应时,反应速率与纯态物质的浓度无关(纯态物质本身的浓度可视为常数),因此反应速率方程式中不包含纯态物质浓度。如碳的燃烧反应:



在一定分散度和一定温度等条件下,其燃烧速率只与氧的分压或浓度成正比:

$$r = k p(\text{O}_2)$$

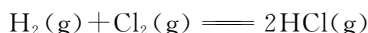
3.5 链 反 应

实验表明,许多化学反应的历程是十分复杂的,往往不是由反应物一步就获得产物,而是通过很多步的由不稳定中间物组成的元反应完成的,其中常见的是链反应。

只要用热、光或引发剂等引发就会以链锁式方式进行的反应称为链反应。它的特点是反应一旦开始,便会因为活泼中间产物(自由基或原子)的交替产生和消失,使反应像链条一样传递下去。如 H_2 和 Cl_2 的气相反应就是链反应。此外,如高分子单体的聚合、石油的裂解、一些有机化合物的热分解以及爆炸等反应都与链反应有关。根据链传递方式的不同,可将链反应分为直链反应和支链反应。但不管链传递的方式如何,所有的链反应都是由链的引发、链的传递和链的终止三个基本步骤组成。

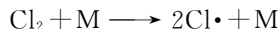
3.5.1 直链反应

H_2 与 Cl_2 的气相反应总的反应方程式为



其链反应的传递过程按以下方式进行。

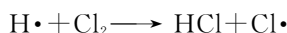
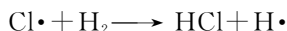
① 链的引发: Cl_2 分子获得能量产生自由基 $\text{Cl}\cdot$:



$\text{Cl}_2(\text{g})$ 分子在光照或电火花的引发下, $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键断裂, 生成化学性质非常活泼的自由基 $\text{Cl}\cdot$ 。M 是惰性物质, 包括器壁或不参加反应的物质等, 只起传递能量的作用。

这是自由基的引发步骤。

② 链的传递: 自由基 $\text{Cl}\cdot$ 与 H_2 作用生成新的分子 HCl 和新的自由基 $\text{H}\cdot$, 再通过自由基 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 的交替生成和消失, 使反应传递下去, 故链的传递包括以下元反应:



.....

这是自由基的传递步骤。

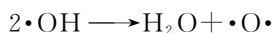
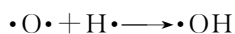
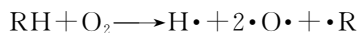
③ 链的终止: 自由基 $\text{Cl}\cdot$ (或 $\text{H}\cdot$) 将能量传递给器壁或其他未参与反应的物质而失去活性, 使链反应终止:



这是自由基的销毁步骤。

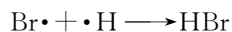
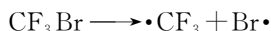
直链反应历程的特点是: 在链传递的元反应中, 产生的新自由基和消耗的自由基数目相等, 即在链传递过程中没有自由基的积累, 这就是直链反应。

在有焰燃烧中, 可燃物分子会发生裂解作用产生自由基, 并与其他自由基和分子反应, 形成燃烧过程中的直链反应。如烃类燃烧时, 会产生 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$, 并发生直链反应:



卤代烃灭火剂的灭火原理就是通过组织直链反应的进行来达到灭火目的的。

如 CF_3Br , 在高温下能够分解出 $\text{Br}\cdot$:

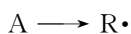


$\text{Br}\cdot$ 不断再生, 迅速夺走燃烧链载体 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$, 使得燃烧迅速终止。

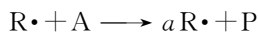
3.5.2 支链反应

支链反应和直链反应不同, 它可以用下面的传递方式来表示:

链的引发

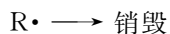


链的传递

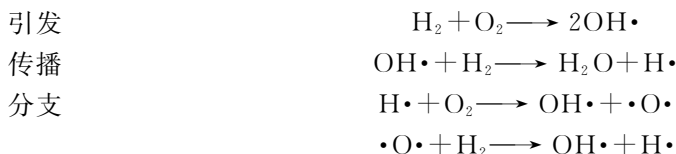


.....

链的终止



其中, $R\cdot$ 表示自由基。在链传递的过程中, 产生的自由基数目比销毁掉的多, 即 $a > 1$ 的链反应称为支链反应。图 3.5 是 $a = 2$ 的支链反应示意图。显然, 要控制支链反应的速率, 及时销毁自由基是关键。自由基的销毁有两条途径, 一是自由基与器壁碰撞失去活性, 这称为壁面销毁; 二是自由基在气相中互相碰撞, 或与惰性气态物质分子相撞失去活性, 这称为气相销毁。许多氧化还原反应常因不能及时销毁自由基而导致爆炸。氢和氧的反应就是一个支链反应,



自由基可与器壁和其他惰性质点等作用而被销毁, 使得链反应终止。

图 3.6 是 H_2 与 O_2 混合物(2 : 1)爆炸界限。当 H_2 和 O_2 以化学计量比 2 : 1 混合时, 温度和压力处在图中爆炸区就会发生爆炸。由图可见, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时, H_2 和 O_2 的反应比较平稳, 不会发生爆炸; 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 在任何压力下几乎都能发生爆炸; 而在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 这一温度区间, 是否发生爆炸, 要根据所处的压力而定。当压力在第一爆炸界限以下时, 反应系统的压力很低, 自由基很容易扩散到器壁上, 此时自由基在壁面上的销毁速率大于支链反应生成它的速率, 减少了链的传递者, 反应进行较慢, 不会发生爆炸。当压力处于第一爆炸界限和第二爆炸界限之间时(处于爆炸区), 支链反应速率加快, 自由基生成速率大于在壁面上的销毁速率, 就会发生爆炸。当压力升至第二爆炸界限与第三爆炸界限之间时(处于无爆炸区), 由于系统内分子的浓度较高, 自由基容易通过与其他分子的碰撞, 导致自身的气相销毁, 结果自由基的销毁速率又大于支链反应生成速率, 反应又进入慢速区, 所以不会发生爆炸。当压力达到第三爆炸界限以上时, 反应又进入了爆炸区。这是因为此时系统中发生的是放热反应, 而实际上此时混合气体的密度已经很大, 难以向环境散热, 这将使反应混合物的温度升高, 反应速率加快, 进而使温度再升高, 压力急剧增加。这样循环的结果就会使系统发生爆炸, 这种爆炸称为热爆炸。

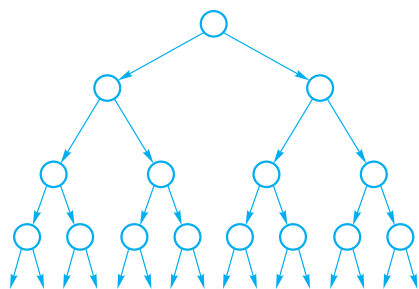


图 3.5 $a = 2$ 的支链反应示意图

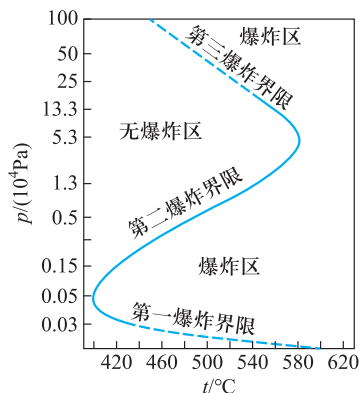


图 3.6 H_2 与 O_2 混合物(2 : 1)爆炸界限

除了温度和压力以外, 混合气体的组成也是影响爆炸的重要因素。例如, 实验测得在空气中 H_2 的体积分数在 4% 以上和 74% 以下时都可能发生爆炸, 这两个数值分别称为氢在空气中的爆炸低限和爆炸高限。

很多可燃性气体都有一定的爆炸界限,表 3.1 列出了工业上及实验室中常见可燃性气体的爆炸界限。

表 3.1 工业上及实验室中常见可燃性气体的爆炸界限

气体(蒸气)	在空气中的爆炸界限:体积分数/%		气体(蒸气)	在空气中的爆炸界限:体积分数/%	
	爆炸低限	爆炸高限		爆炸低限	爆炸高限
H ₂	4.1	74.0	C ₃ H ₈	2.4	9.5
NH ₃	16.0	27.0	C ₄ H ₁₀	1.9	8.4
CO	12.5	74.0	C ₃ H ₆	2.0	11.0
CH ₄	5.3	14.0	C ₆ H ₆	1.4	6.7
C ₂ H ₆	3.2	12.5	(CH ₃) ₂ CO	2.5	13.0

以上的讨论属于研究大量分子行为的宏观反应动力学。而为了进一步弄清楚反应的真实过程,需要在微观的分子层次上了解元反应的过程和机理。因为元反应一般是在非常短的时间里完成的,所以也就需要有在很短的时间里观测化学反应进行过程的手段。

从宏观上去解释化学反应,无法完整描述化学反应中分子的真实变化过程。这是因为宏观上的描述都是大量分子的平均行为。分子反应动力学这一新领域的出现,就是试图通过先进的物理、化学、光学以及光电子学等手段,弄清分子在反应过程中的变化历程和中间体的变化情况,从而为更准确地了解和控制化学反应的方向和产物提供基础性依据。

光谱技术的应用不仅可以实时监控化学反应进程,还有助于反应历程的解析。例如,将苯环上的硝基还原一直被认为是一个环境友好且工业附加值高的反应。针对其难以在常温常压下进行的问题,武汉大学徐红星院士等人利用金属表面等离激元效应成功实现了 4-硝基苯硫酚(4NTP)向二巯基偶氮苯的转化。进一步明晰反应历程,则可以实现反应动力学研究。哈尔滨工业大学徐平教授团队通过自主设计研制的耦合于显微拉曼光谱仪的气体控制装置[见图 3.7(a)和图 3.7(b)],完整监测了 4NTP-DMAB-4ATP(4-氨基苯硫酚)的反应过程,并揭示了反应历程。研究表明,4ATP 到 DMAB 的反应是由表面等离激元效应引发的;而 4NTP 到 DMAB 或 4ATP 的反应是由金属表面产生的“热电子”引发的,O₂可以有效地淬灭“热电子”,抑制反应的进行;DMAB 到 4ATP 的反应是由金属表面等离激元衰减产生的“热电子”引发的还原反应,H₂O 或 H₂可以作为质子源加速反应的进行[见图 3.7(c)]。这项工作开辟了表面等离激元诱导催化反应研究的新方法,对揭示相关反应历程具有重要的意义。

了解反应的真实历程,须了解分子内部的能量传递、反应物和产物的能量状态,以及过渡态的真实情况,而这些历程实际发生的时间往往是在皮秒(10⁻¹² s)和飞秒(10⁻¹⁵ s)的量级。因此,要想实现对反应历程的监测,必须使用脉冲宽度在飞秒级的激光脉冲技术。

科学的发展总是依赖于技术的进步。在 1960 年第一台红宝石激光器出现以后的 20 年里,激光脉冲宽度从纳秒(10⁻⁹ s)逐渐缩短。1981 年出现的染料激光器,产生了 6 fs(飞秒,6×10⁻¹⁵ s)的超短激光脉冲。从那时起就有许多科学家开始了利用飞秒激光器研究各种超快过程的工作。20 世纪 90 年代以来,更加稳定和容易使用的全固体超快掺 Ti 蓝宝石固体飞秒激光器逐渐取代染料激光器,使化学、物理学和生物学的研究工具前进了一步,实现了科学发展的必要性与概念上、技术上可能性的完美结合。目前掺 Ti 蓝宝石固体飞秒激光器激光最短脉冲可达 4 fs。

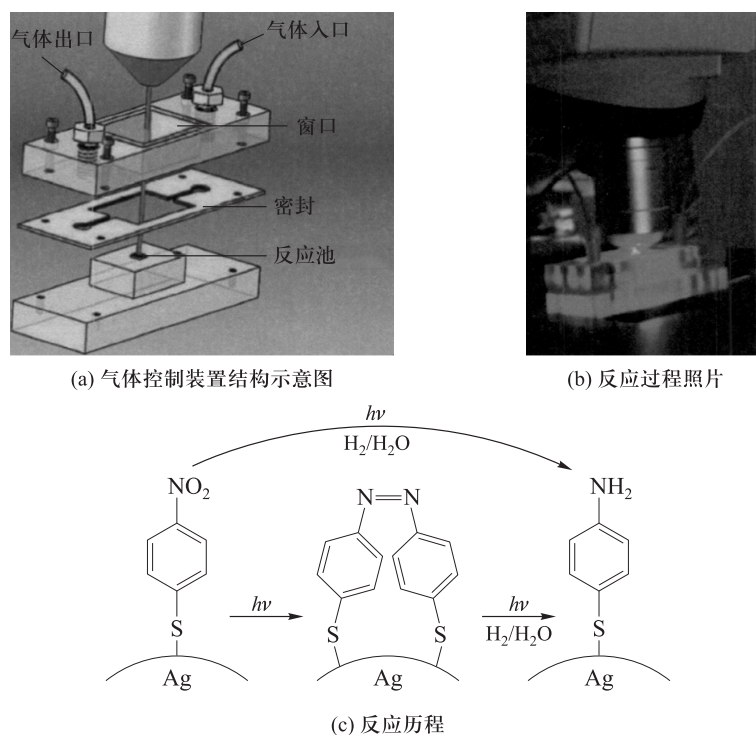


图 3.7 气体控制装置及反应历程

在理论上,许多科学家研究了化学反应中分子的量子态在非常短的时间尺度上的变化过程,使得飞秒的理论计算成为可能。在这种情况下,出现了化学、物理学和生物学交叉的一个全新的领域——飞秒化学。在飞秒化学中,人们可以进一步了解发生在气相、液相、固相、团簇和界面中分子的动力学行为,同时也希望从量子态-态相互作用的层次上对化学反应实现控制。此外,飞秒化学还可以帮助我们了解发生在生物系统中的种种变化。这一切,都将对人类认识世界产生深远的影响。

现在世界各国的化学家已经开始用飞秒技术去研究各种反应,包括发生在表面上、溶液中、高分子和生命科学中的过程。了解了反应历程也就为进一步实现控制反应创造了条件。

1999年,瑞典皇家科学院将该年度的诺贝尔化学奖授予了具有埃及和美国双重国籍的物理化学和化学物理学家泽韦尔(Zewail),以表彰他在利用飞秒激光脉冲研究化学反应方面的开拓性工作。

泽韦尔运用飞秒激光脉冲拍摄下反应过程中的变化及生成的中间体。如 $\text{ICN} \rightarrow \text{I} + \text{CN}$, 整个反应在 200 fs 内完成,在 I—C 键即将断裂的时候,泽韦尔准确地观察到过渡态。他的研究成果让人们可以通过“慢动作”观察处于化学反应过程中的原子与分子的转变状态,从根本上改变了我们对化学反应过程的认识。这也充分表明了飞秒化学的重要性。飞秒化学在解释化学反应历程、选择催化剂、合成新药物、探索疾病的分子学基础等方向将发挥更大的作用。

过去,经典化学动力学只能用统计的方法得出大量分子之间碰撞后反应的一种平均结果。而美籍华裔学者李远哲和他的老师研究的是分子单次碰撞的结果,避免了分子之间多次碰撞产生的复杂情况。用这种方法可以了解化学反应最真实的情况,得到用经典化学动力学方法得不到的许多信息。李远哲由于在化学基本过程的动力学方面所作出的杰出贡献,特别是他进一步发展了交

叉分子束方法,使之适用于一般化学反应及较大分子的重要反应,而获得 1986 年诺贝尔化学奖。

本章主要介绍了化学动力学,讨论了反应的快慢(速率),即反应的现实性问题,重点讨论的是影响化学反应速率的因素。而前面讲过的化学热力学主要是解决化学反应的方向和限度,即反应的可能性问题。但是,仅仅用这两方面的理论知识来解决实际问题还是不够的。以前面介绍过的汽车尾气污染物 NO 的治理为例,热力学的分析告诉我们,该反应不仅可以自发进行,而且趋势很大,进行得很完全。但动力学的研究表明,此反应进行的速率太慢,实际上不能变成现实。那么该反应速率慢的原因是什么呢?是该反应的活化能较高。要想降低该反应的活化能,最好的方法就是加催化剂。那么选择什么样的催化剂呢?这就需要物质结构的有关知识。有关物质结构的基础知识将在第六、七章中介绍。



参考讲义

思考题与习题

1. 下列说法是否正确?如不正确,请说明原因。

- (1) 每种分子都具有其特有的活化能。
- (2) 影响反应速率的几个主要因素对反应速率常数也都有影响。
- (3) 如果某反应速率方程中每一反应物的级数,都与相应的化学反应方程式中的化学计量数相同,则该反应必是元反应。
- (4) 加催化剂不仅可以加快反应速率,还可影响平衡状态,也可使热力学认为不自发的反应自发进行。
- (5) 反应级数只能是 0 或正整数。
- (6) 升高温度可以加快所有化学反应的速率。

2. 选择题(将正确答案的标号填入空格内):

(1) 已知反应 $A + 2B \rightleftharpoons 2D$ 的速率方程为 $r = kc(A)[c(B)]^2$, 则该反应是否为元反应_____。

- ① 是 ② 不是 ③ 应由实验确定 ④ 无法确定

(2) 升高温度可以提高反应速率的主要原因是_____。

- ① 增加分子总数 ② 增加活化分子总数 ③ 降低反应的活化能 ④ 使反应向吸热方向进行

(3) 链反应的基本步骤是_____,在链传递过程中,产生的自由基数目大于消耗掉的自由基数目的链反应是_____。

- ① 链的引发,链的传递 ② 链的引发,链的传递,链的终止 ③ 直链反应 ④ 支链反应

3. 用锌和稀硫酸溶液制取氢气,该反应的 $\Delta_r H_m$ 为负值,在反应开始后的一段时间内反应速率加快,之后反应速率又变慢,试从浓度、温度等因素来解释此现象。

4. 反应 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2D(g)$, $\Delta_r H_m$ 为负值,当达到化学平衡时,如改变如下各项条件,试将其他各项发生变化的情况填入:

改变条件	增加 A 的分压	增加压力	降低温度	使用催化剂
正反应速率				
反应速率常数 k_{\pm}				

5. 化学反应发生爆炸的原因是什么? H_2 和 O_2 的混合物(2:1)的爆炸界限图上为什么存在三个爆炸界限?

6. 低温下反应 $CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$ 的速率方程为 $r = k[c(NO_2)]^2$, 试问下列哪个反应历程与该方程式一致,为什么?

- (1) 元反应: $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$;
- (2) $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ (快), $N_2O_4 + 2CO \rightarrow 2CO_2 + 2NO$ (慢);

(3) $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ (慢), $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$ (快)。

7. 在 660 K 时, 反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的有关实验数据如下所示:

$c(\text{NO})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$r(\text{NO})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
0.010	0.010	2.5×10^{-3}
0.010	0.020	5.0×10^{-3}
0.030	0.020	4.5×10^{-2}

试求: (1) 反应的速率方程及反应级数;

(2) 反应速率常数 k ;

(3) $c(\text{NO}) = 0.035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{O}_2) = 0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的反应速率。

8. 放射性 $^{60}_{27}\text{Co}$ 所产生的强 γ 辐射, 广泛用于癌症治疗。放射性物质的强度以 Ci (居里) 表示。某医院的一个 20 Ci 的钴源, 经一定时间后的剩余量只有 5.3 Ci。问这一钴源已有多长时间了。已知 $^{60}_{27}\text{Co}$ 的半衰期为 5.26 a。

9. 某药物分解反应为一级反应, 在 37 °C 时, 反应速率常数 $k = 0.46 \text{ h}^{-1}$, 若服用该药 0.16 g, 问该药在胃中停留多长时间方可分解 90%?

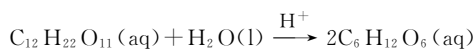
10. 在 500 K 时, 硝基甲烷 (CH_3NO_2) 分解反应的半衰期是 650 s。试求该一级反应的

(1) 反应速率常数 k ;

(2) 硝基甲烷的浓度由 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 减至 $0.0125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 所需的时间;

(3) 继(2)之后 1 h 时硝基甲烷的浓度。

11. 在稀的蔗糖溶液中 (即水大量存在) 发生下列反应:



该反应为一级反应, 若其反应速率常数 k 为 0.034 h^{-1} , 且蔗糖溶液的起始浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 试求:

(1) 蔗糖水解反应的起始速率。

(2) 5 h 后蔗糖溶液的浓度。

12. 某患者发烧至 40 °C, 其体内某一酶催化反应的反应速率常数增大为正常体温 (37 °C) 时的 1.23 倍。试求该催化反应的活化能。

13. 反应 $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的活化能为 $101.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 300 K 时反应速率常数 k_1 为 $2.80 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 试求 400 K 时的反应速率常数 k_2 。

14. 已知青霉素 G 的分解反应是一级反应, 37 °C 时其活化能为 $84.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 为 $4.2 \times 10^{12} \text{ h}^{-1}$, 试求 37 °C 时反应速率常数 k 。

15. 300 K 时, 反应 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ 的活化能为 $75.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若用 I^- 催化, 活化能降为 $56.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 若用酶催化, 活化能降为 $25.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算在相同温度下, 该反应用 I^- 催化及用酶催化时, 其反应速率分别是无催化剂时的多少倍。

16. 19 世纪末, 荷兰化学家范托夫根据大量化学反应的实验研究结果指出: 温度每升高 10 K, 化学反应速率增大为原来的 2~4 倍 (针对随温度升高, 反应速率加快的化学反应类型)。假定这些化学反应是在 27 °C 下进行的, 试计算所涉及的化学反应的活化能 E_a 的大致范围。



参考答案