

# 化学动力学

SEP 5



镁粉在室温下对空气稳定的，但一旦点燃就会快速反应，产生热和光。  
高温下镁和氧气的反应速率远快于室温

## 学习内容

- 20.1 用物质产生的速率或消失的速率来表示反应速率
- 20.2 解释如何使用浓度与时间的关系图来确定任何时刻的反应速率
- 20.3 描述如何使用起始速率方法来确定反应的速率定律
- 20.4 用零级反应的速率定律和实验数据，得到零级反应的速率常数
- 20.5 使用一级反应的速率定律来确定反应的速率常数或半衰期
- 20.6 确定二级反应的积分速率定律，并推导出半衰期和速率常数之间的关系
- 20.7 总结零阶、一阶和二阶反应之间的差异
- 20.8 讨论反应活化能的重要性，并描述吸热和放热反应的反应曲线
- 20.9 讨论阿伦尼乌斯方程以及如何用它来估计反应的活化能
- 20.10 描述两步机理反应曲线的一般结构，描述决速步的含义
- 20.11 解释催化剂的作用，并描述酶如何完成这项任务。

## 20-1 化学反应速率

- 速率或速度是指在单位时间内发生的事情，对于化学反应，反应速率描述了反应物或产物的浓度随时间变化的速率
- 考虑Fe<sup>3+</sup>离子和Sn<sup>2+</sup>离子在水中相遇后立即开始的反应：



- 假定反应38.5 s后，[Fe<sup>2+</sup>] = 0.0010 M，这段时间的 $\Delta t = 38.5 \text{ s}$ ，我们规定 $\Delta[\text{Fe}^{2+}]$ 为0.0010 M - 0 = 0.0010 M，Fe<sup>2+</sup>在这段时间内的平均**生成**速率是浓度变化除以时间变化：

$$v^+[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

- 而Sn<sup>4+</sup>的浓度变化为 $\Delta[\text{Fe}^{2+}]$ 的一半，因为每两个Fe<sup>2+</sup>对应一个Sn<sup>4+</sup>

$$v^+[\text{Sn}^{4+}] = \frac{\Delta[\text{Sn}^{4+}]}{\Delta t} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

## 20-1 化学反应速率

- 我们也可以监测反应物的浓度变化， $\text{Fe}^{2+}$ 的平均**消失**速率为：

$$v^{-}[\text{Fe}^{3+}] = \frac{-\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

- 对于更加一般的反应，如  $a \text{ A} + b \text{ B} + \dots \rightarrow c \text{ C} + d \text{ D} + \dots$ ，反应速率 $v$ 定义为：

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

- 无论对A还是对C应用该表达式，结果都相同。例如对于上述反应：

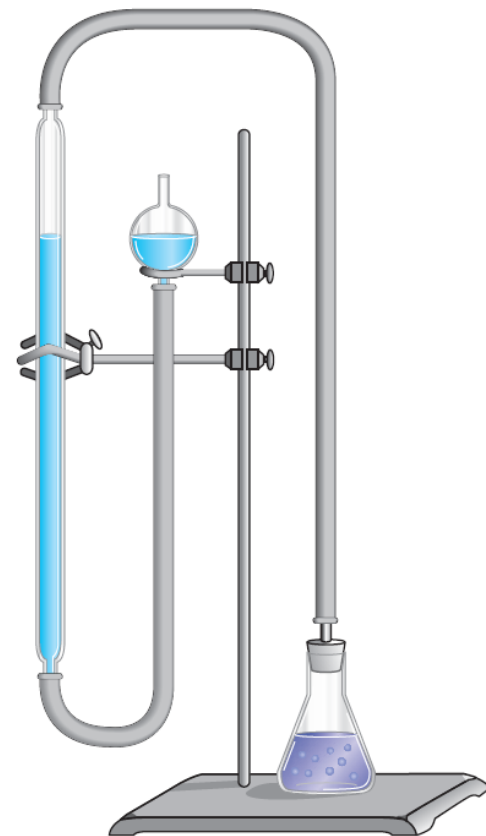
$$v = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Sn}^{4+}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Sn}^{2+}]}{\Delta t} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

- 例题：对于反应  $\text{A} + 3\text{B} \rightarrow 2\text{C} + 2\text{D}$ ， $[\text{B}] = 0.9986 \text{ M}$ ，13.20 min后  $[\text{B}] = 0.9746 \text{ M}$ 。反应速率是多少？用  $\text{M s}^{-1}$  表示

## 20-2 测量反应速率

- 为了确定反应速率，我们需要测量浓度随时间的变化；其中的关键问题是确定浓度值
- 以过氧化氢分解为例，我们可以着眼于 $O_2(g)$ 的产生或者 $H_2O_2$ 的分解
  1. 测量不同时间产生的 $O_2(g)$ 的体积，并将其与浓度联系起来
  2. 不时取出反应混合物的少量样本，并分析其中的 $H_2O_2$ 含量
- 所得部分数据如下

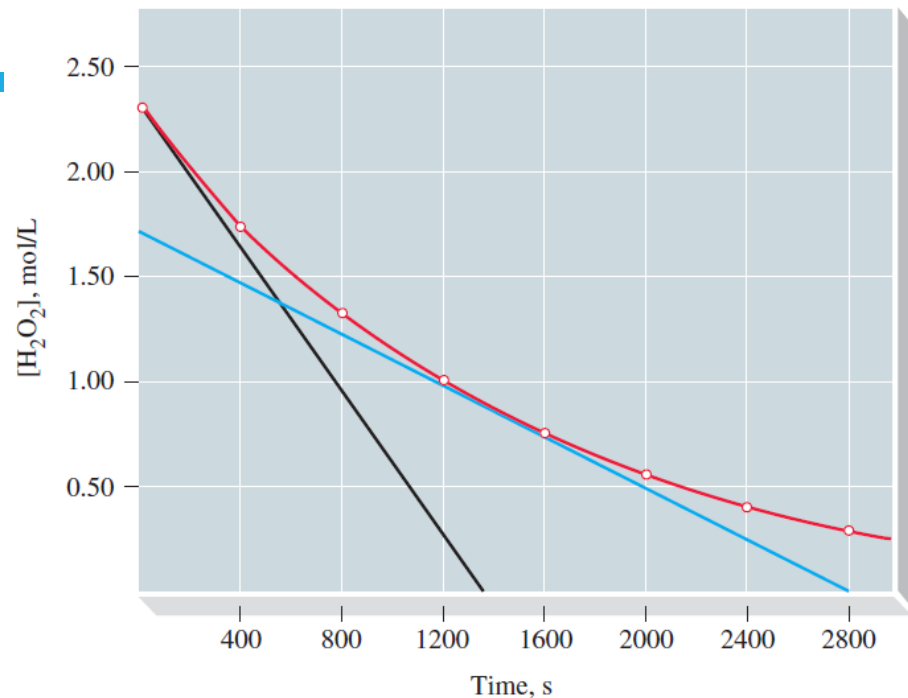
时间/s	0	200	400	600	1200	1800	3000
$H_2O_2$ 浓度/M	2.32	2.01	1.72	1.49	0.98	0.62	0.25



量气管

## 20-2 测量反应速率

- 浓度对时间作图结果如右图
- 我们发现 $\text{H}_2\text{O}_2$ 减少得越来越慢
- 每隔400 s测量一次数据:



时间, s	$\Delta t, \text{s}$	$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{M}$	$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2], \text{M}$	$-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t, \text{M s}^{-1}$
0		2.32		
400	400	1.72	-0.60	$15.0 \times 10^{-4}$
800	400	1.30	-0.42	$10.5 \times 10^{-4}$
1200	400	0.98	-0.32	$8.0 \times 10^{-4}$
1600	400	0.73	-0.25	$6.3 \times 10^{-4}$
2000	400	0.54	-0.19	$4.8 \times 10^{-4}$
2400	400	0.39	-0.15	$3.8 \times 10^{-4}$
2800	400	0.28	-0.11	$2.8 \times 10^{-4}$

## 20-2 测量反应速率

- 上表中的反应速率是400 s间隔内的**平均反应速率**，例如1200 s到1600 s的区间中，平均速率为 $6.3 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$
- 如果将间隔进一步减少，例如 $\Delta t = 0.1 \text{ s}$ ，此时的反应速率应当接近曲线的切线的斜率的负值，称为**瞬时反应速率**
- 例如在1400 s处的瞬时反应速率为 $6.1 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$
- 开车2 h走了190 km，平均速度为95 km/h，瞬时速度为码表上的读数
- 有的时候我们想知道刚开始的反应速率——**初始反应速率**。其可以通过 $t = 0$  时的切线斜率获得。另一种办法是混合后尽快测量反应物的浓度，此时的 $\Delta t$ 很小，可以近似认为平均反应速率等于初始反应速率
- 对于表中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的分解，前200 s的数据都适用该方法

## 20-3 浓度对反应速率的影响：速率方程

- 化学动力学研究的目标之一是推导出反应速率与反应物浓度的关系
- 通过实验确定的方程称为**速率定律**或**速率方程**
- 假定反应  $a A + b B + \dots \rightarrow c C + d D + \dots$ ，其反应速率通常可以表示为：

$$v = k[A]^m[B]^n \dots$$

- 其中[A]和[B]是A和B的摩尔浓度，而指数 $m$ 和 $n$ 通常是小的正整数，尽管某些情况下可能是零、小数或者负数，其需通过实验确定， $m$ 和 $n$ 和系数 $a$ 和 $b$ 没有关系
- 如果 $m = 1$ ，我们说反应对于A是一级的；若 $n = 2$ ，我们说反应对于B是二级的；反应的**级数**等于指数之和， $m + n + \dots$
- 比例系数 $k$ 称为反应**速率常数**，其值取决于具体的反应、温度、催化剂存在与否等； $k$ 越大反应进行越快，反应级数决定 $k$ 的一般形式，此外 $k$ 的值也与单位有关



## 20-3 浓度对反应速率的影响：速率方程

■ 已知反应的速率方程，我们可以：

1. 已知反应物浓度，计算反应速率
2. 推导反应物浓度随时间的关系

■ 我们有多种方法测定反应的速率方程，最简单的是利用初始反应速率

■ 考虑氯化汞和草酸根之间的反应：



■ 速率方程为： $v = k[\text{HgCl}_2]^m[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$ ，测量不同浓度下的初始速率：

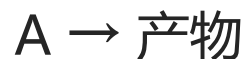
实验编号	$[\text{HgCl}_2], \text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \text{M}$	初始速率, $\text{M min}^{-1}$
1	0.105	0.15	$1.8 \times 10^{-5}$
2	0.105	0.30	$7.1 \times 10^{-5}$
3	0.052	0.30	$3.5 \times 10^{-5}$

## 20-3 浓度对反应速率的影响：速率方程

- 例题：利用上表计算反应对于各物种的级数
- 通过上述例题我们得到了一个重要的结果：如果某一物质对反应是一级的，那么该物质浓度翻倍，反应速率也翻倍。总的来说，物质浓度增加一倍：
  - 零级物质——起始反应速率无影响
  - 一级物质——起始反应速率翻倍
  - 二级物质——起始反应速率变为四倍
  - 三级物质——起始反应速率变为八倍
- 确定了反应级数也就确定了速率常数 $k$ 的单位，例如上述速率方程的 $k$ 的单位为 $\text{M}^{-2} \text{min}^{-1}$
- 例题：计算上述反应的速率方程

## 20-4 零级反应

- **零级反应**是指指数之和为0的反应，以A分解为产物的反应为例：



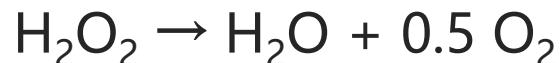
- 如果反应是零级的，那么 $v = k[A]^0 = k$ ，即反应速率恒定
- 零级反应的特点为：浓度-时间图是斜率为负的直线；反应速率恒定，等于该直线斜率的负数； $k$ 的单位与反应速率的单位一致，如 $\text{M s}^{-1}$
- $v = k$ 是零级反应的速率方程，另一个有用的方程称为**积分速率方程**，是反应物浓度与时间的关系，显然零级反应的积分速率方程为：

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

- 其中 $[A]_t$ 是 $t$ 时刻A的浓度， $[A]_0$ 是A的起始浓度

## 20-5 一级反应

- **一级反应**是指指数之和为1的反应，此前 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的分解就是一级反应：



- 该反应的 $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ ，通过测定起始速率很容易确定一级反应
- 考虑A分解为产物的反应，假定其为一级的：



- 积分可以获得如下结果：

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \text{ or } \ln[\text{A}]_t = -kt + \ln[\text{A}]_0$$

- 其中 $[\text{A}]_t$ 是 $t$ 时刻A的浓度， $[\text{A}]_0$ 是A的起始浓度
- 一级反应的速率常数 $k$ 的单位是(时间) $^{-1}$ ，例如 $\text{s}^{-1}$
- 例题：过氧化氢的起始浓度为2.32 M，反应 $k = 7.30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，1200 s后 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 是多少？

## 20-5 一级反应

- 我们可以绘制反应物浓度的对数与时间的关系——它应该呈一条直线，而斜率的相反数为 $k$
- 尽管我们此前的计算使用物质的量浓度为单位，但我们也可以使用质量
- **半衰期** $t_{1/2}$ 是消耗一半的反应物所需要的时间，即 $t = t_{1/2}$ 时， $[A] = 0.5[A]_0$
- 对于一级反应，有： $t_{1/2} = \ln 2 / k$
- 例题中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解反应的 $t_{1/2} = 949 \text{ s}$ ，只有一级反应的半衰期是定值
- 此前我们考虑的反应的系数为1，现在考虑系数为 $a$ 的反应：



- 此时有： $t_{1/2} = \ln 2 / ak$
- 例题：过氧化氢分解的速率常数 $k = 7.30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，计算500.0 s后过氧化氢分解百分数

## 20-5 一级反应

- 对于涉及气体的反应，速率常用分压来衡量，例如反应：



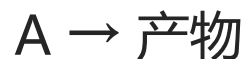
- 和浓度一样，我们有： $\ln \frac{P_{A,t}}{P_{A,0}} = -kt$  or  $\ln P_{A,t} = -kt + \ln P_{A,0}$
- 二叔丁基过氧化物 (DTBP) 在聚合物制造中用作催化剂。在气态下，DTBP 通过一级反应分解为丙酮和乙烷：



- 通过测量总压监测反应进度
- 例题：147 °C下，恒体积容器中DTBP压力为800 mmHg，无其他物质，80 min后总压为1600 mmHg，160 min后总压为2000 mmHg，计算反应的 $k$ ，何时总压能达到2200 mmHg？
- 一级反应的最常见的例子是放射性衰变，治疗甲状腺疾病的放射性碘<sup>131</sup>I的半衰期为8.04天

## 20-6 二级反应

- **二级反应**是指指数之和为2的反应，对于反应：



- 反应的速率方程为： $v = k[A]^2$ ，积分后有：

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

- 因此用 $1/[A]$ 对 $t$ 作图，所得图像为直线，其斜率等于 $k$ ，截距为 $1/[A]_0$
- $k$ 的单位为 $M^{-1} \text{时间}^{-1}$ ，例如 $M^{-1} s^{-1}$
- 二级反应的半衰期 $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ ，其与 $[A]$ 的起始浓度有关
- 有时我们可以让复杂反应表现得和低级反应一样，从而简化速率方程

## 20-6 二级反应

- 考虑乙酸乙酯的水解反应，其为二级的：



$$v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$$

- 当反应在水中进行时， $[\text{H}_2\text{O}]$ 近似不变，此时反应表现为伪一级反应

$$v = k' [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

- 我们可以将其视为一级反应进行处理
- 某些情况下，三级反应可以表现为伪二级甚至是伪一级反应



## 20-7 反应动力学：总结

### ■ 我们回顾一下关于反应速率、速率常数和反应级数的知识

1. 已知反应速率方程时，使用  $v = k[A]^m[B]^n \dots$

2. 未知速率方程，求反应速率可以通过：

- [A]对 $t$ 作图，求斜率                      计算 $-\Delta[A]/\Delta t$ ， $\Delta t$ 间隔很短

3. 确定反应级数，可通过：

- 通过不同浓度下的起始速率计算              使某种形式的[A]与 $t$ 呈直线
- 证明半衰期恒定（对于一级反应）              将速率数据带入总速率方程，求出级数

4. 确定速率常数 $k$ ，可通过：

- 通过斜率获得 $k$                                   浓度-时间数据代入正确的积分速率方程
- 通过半衰期计算 $k$ （对于一级反应）

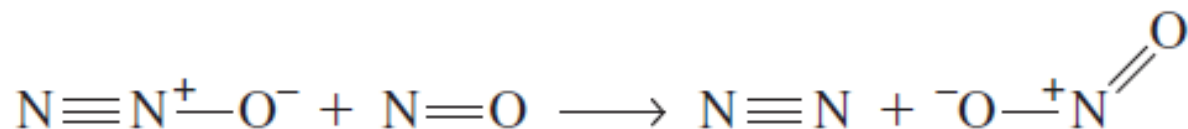
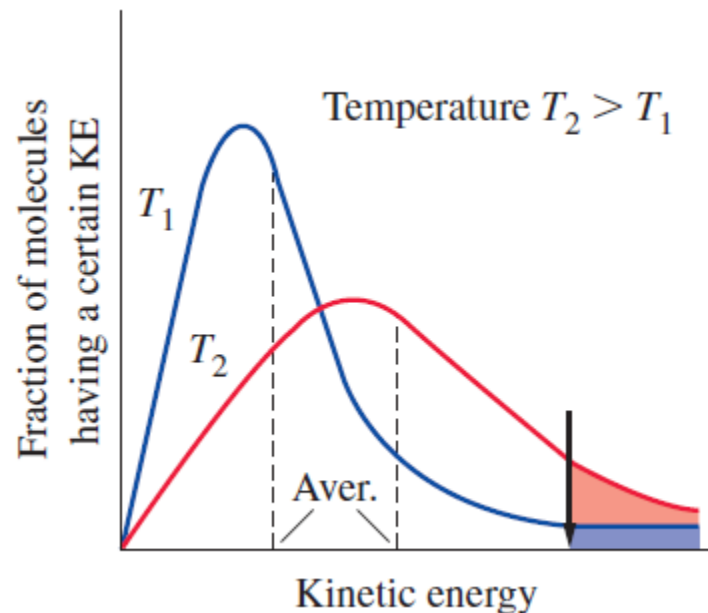
5. 反应物浓度和时间的关系是通过积分速率方程获得的

## 20-8 化学动力学的理论模型

- 如何从微观层面解释我们所观察到的现象？本章的剩余部分将回答这一问题
- 第6章讨论动力学分子理论时，我们的重点是分子速度；与化学动力学相关的理论的另一个方面是碰撞频率，即单位时间内每单位体积的碰撞次数
- 典型的气相反应中，碰撞频率约为 $10^{32}$ 次每秒每升，如果每次碰撞都发生反应，则反应速率约为 $10^6 \text{ M s}^{-1}$ ，其相当大，意味着反应会在很短的时间完成
- 而实际反应速率要慢得多，约为 $10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ ，这意味着碰撞不是完全有效的，只有极少数碰撞能发生反应
- 分子在碰撞后，会重新分配能量，并将多余的动能用于破坏某些化学键
- 我们预期两个缓慢相撞的分子不会发生反应，因为能量不足

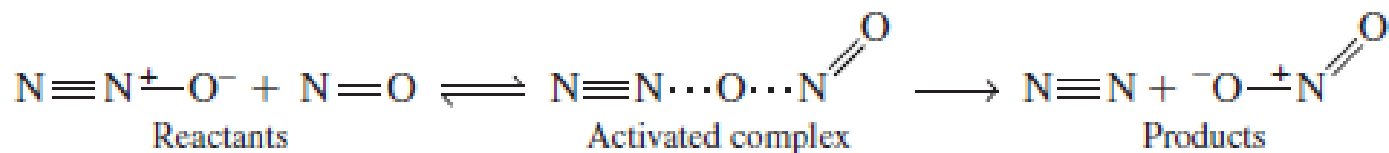
## 20-8 化学动力学的理论模型

- 反应的**活化能**是分子为了发生化学反应而必须为它们的碰撞带来的最小动能
- 分子运动理论可用于确定混合物中具有特定动能的所有分子的分数的，能量高于特定值的分子才最有可能导致化学反应
- 越高的温度下，能量高于特定值的分子越多，反应速率越快
- 而相同温度下，反应活化能越高，反应速率越慢
- 另一个影响反应速率的因素是碰撞的取向，氢原子碰撞产生H<sub>2</sub>在任何方向上都能发生
- 但N<sub>2</sub>O与NO碰撞产生N<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>只有特定的取向才能进行：



## 20-8 化学动力学的理论模型

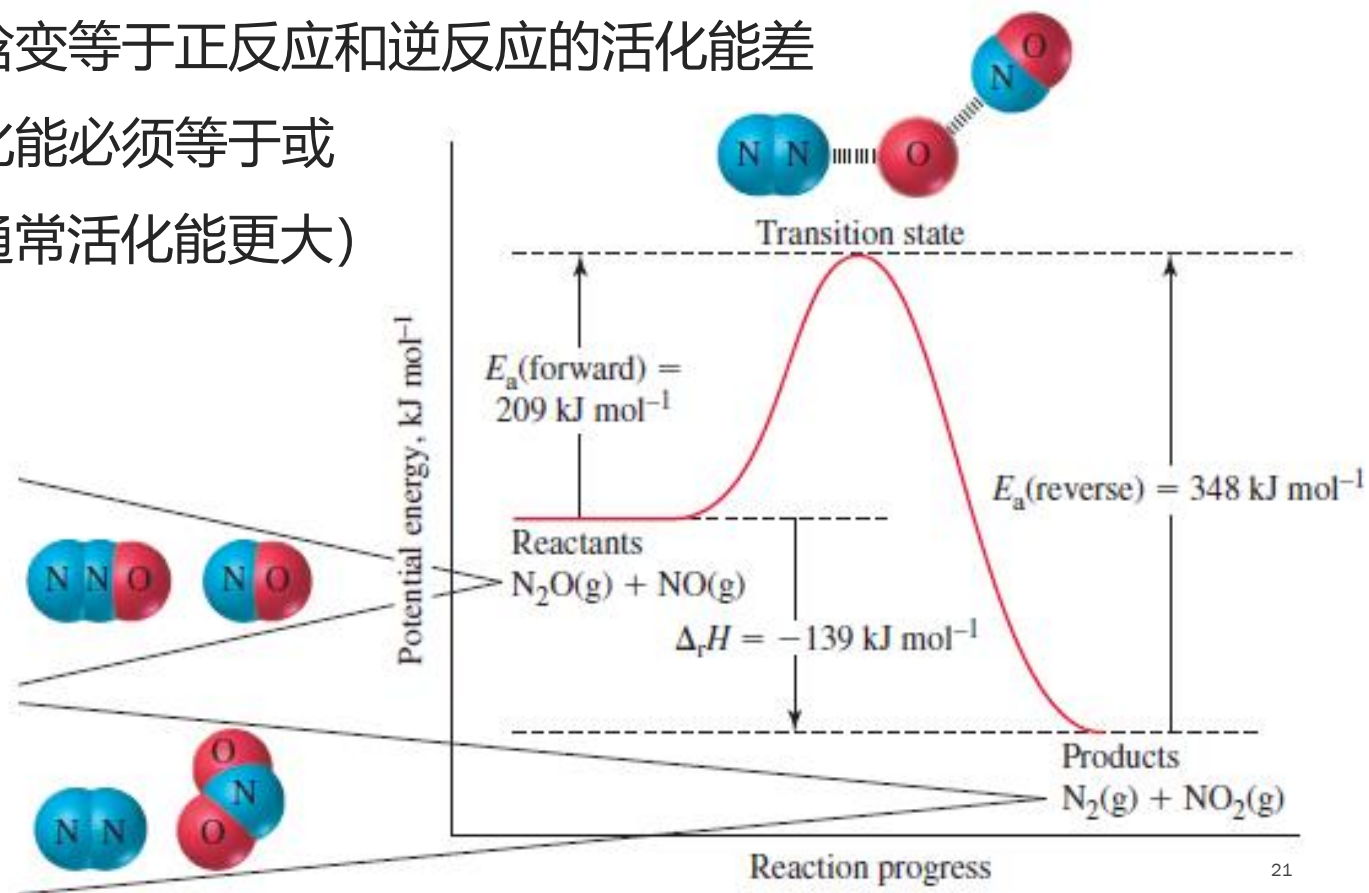
- Henry Eyring等提出的理论中，特别强调了一种假设物种，该物种处于介于反应物和产物之间的过渡状态，我们称之为**过渡态**
- 该物种称为**活化复合物**，例如在N<sub>2</sub>O与NO的反应中：



- 我们用 $\cdots$ 表示部分成键，部分活化复合物会解离回反应物，部分会解离到产物
- 下页图称为反应曲线，是图形化表示活化能的方式
- 反应曲线中横轴为反应进程，而纵轴为势能
- 对于N<sub>2</sub>O与NO的反应，反应由反应物开始，经过过渡态得到产物
- 反应物与产物之间的能量差为反应的 $\Delta_r H$

## 20-8 化学动力学的理论模型

- 活化复合物和反应物的能量差为 $209 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，即反应的活化能
- 逆反应的活化能为 $348 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，而逆反应的 $\Delta_r H = 139 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 因此，反应的焓变等于正反应和逆反应的活化能差
- 吸热反应的活化能必须等于或大于反应焓（通常活化能更大）



## 20-9 温度对反应速率的影响

- 根据经验，温度越高反应速率越大
- 阿伦尼乌斯证明很多化学反应的速率常数随温度变化的表达式为：

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

- 对两边取自然对数，有：

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

- 如果对 $\ln k$ 及 $1/T$ 作图，其应当是一条直线，斜率为 $-\frac{E_a}{R}$
- 或者我们写成如下的关系：

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

- 上式称为阿伦尼乌斯方程

## 20-9 温度对反应速率的影响

- 例题：测量不同温度下 $\text{CCl}_4$ 中 $\text{N}_2\text{O}_5$ 分解的速率常数 $k$ ：



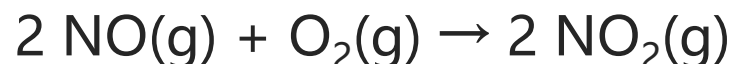
- 333 K下 $k = 4.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，303 K下 $k = 7.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ，计算反应的 $E_a$ ，并预测什么温度下反应的半衰期为2 h

- 阿伦尼乌斯方程与碰撞理论预测的是一致的
- 在上一节我们讨论了(1) 分子碰撞频率 (2) 高于特定能量的分子的比例 (3) 碰撞过程中取向的重要性
- 让我们用 $Z_0$ 表示碰撞频率，根据分子运动论，高于特定能量的分子的比例为 $e^{-E_a/RT}$ ，碰撞时处有利取向的概率为 $p$ ，那么反应速率为：

$$k = Z_0 p e^{-E_a/RT} = A e^{-E_a/RT}$$

## 20-10 反应机理

- 汽车尾气中的NO会与O<sub>2</sub>反应生成NO<sub>2</sub>，但这个反应不是直接发生的：



- 因为三个分子同时碰撞几乎不可能发生，因此反应必定遵循别的途径
- 确定化学反应速率方程的目的之一是将其与可能的反应机理联系起来
- **反应机理**是对化学反应的逐步详细描述，机理中的每一步都称为**基元反应**，其描述了显著改变分子能量或几何形状，并产生新分子的事件
- 合理的反应机理必须满足：
  1. 与总反应化学计量一致
  2. 能解释实验确定的速率方程



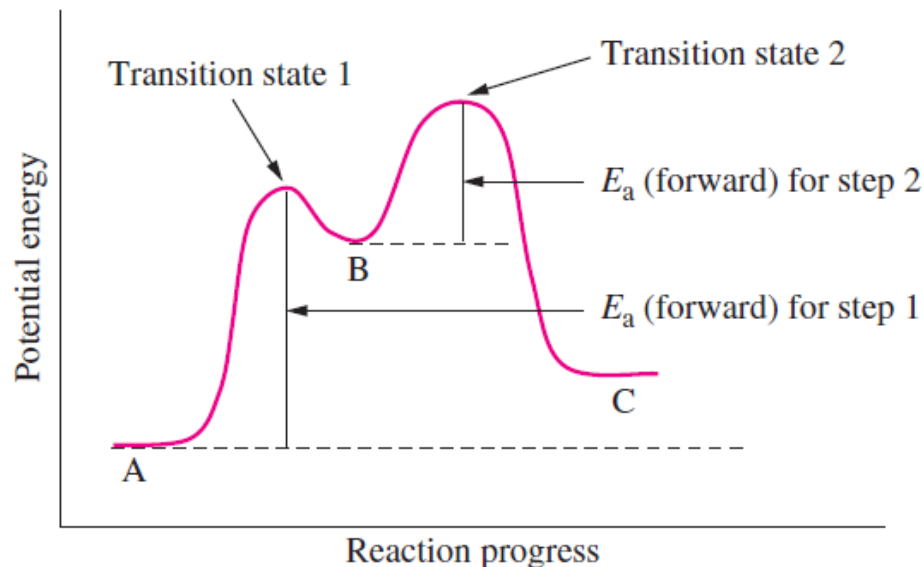
## 20-10 反应机理

### ■ 基元反应的特点如下：

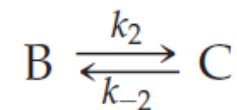
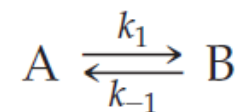
1. 基元反应要么是单分子的（例如单分子解离），要么是双分子的（两个分子碰撞）；极少有三分子的基元反应
2. 基元反应中速率方程的指数等于化学计量系数
3. 基元反应是可逆的，有些基元反应可能达到平衡态，其正反应逆反应速率相等
4. 某些物种在基元反应中产生，并在另外的基元反应中消耗；这些物种可能不会出现在总化学反应方程式和总反应速率方程中
5. 某个基元反应速率比其他的慢得多，某些情况下其决定了总反应的速率，这样的过程称为**决速步**

## 20-10 反应机理

- 多步反应涉及两个或多个基元反应，将包含两个或多个过渡态
- 对于多步反应，决速步对应于具有最高能量过渡态的基元过程；具有最高活化能的反应不一定是决速步



- 右图描述的过程中，A反应为B，B再反应得到C：



- **反应中间体**是多步反应过程中形成但未出现在整个化学方程式中的物质，B是反应中间体
- 由于B回到A的活化能更低，因此一旦B生成，其更容易回到A而不是变为C；最终反应的速率由B→C决定，因此第二步才是决速步

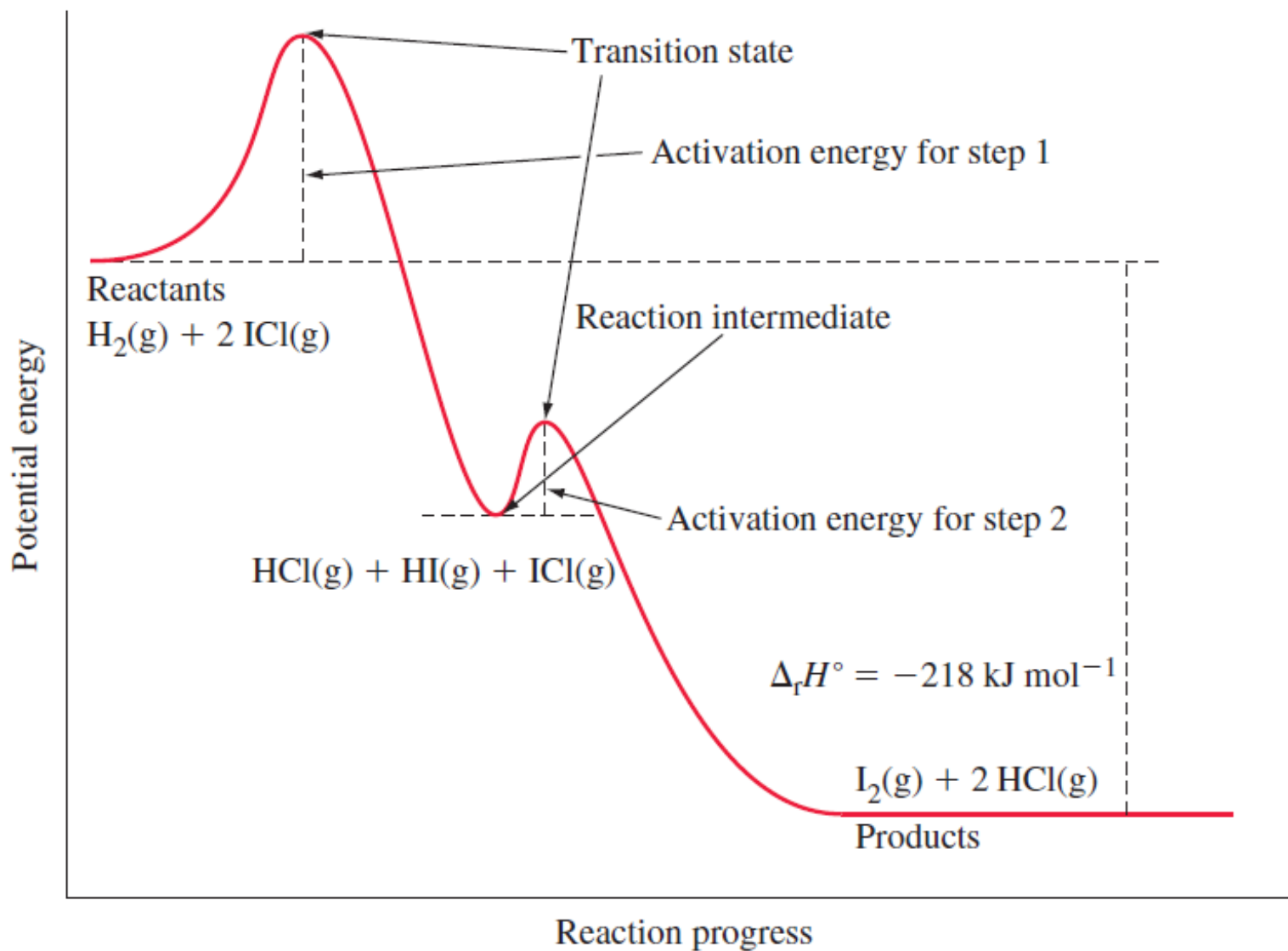
## 20-10 反应机理

- 另一些情况下，两个连续反应第一步活化能较高，而第二步活化能较低
- 例如H<sub>2</sub>和ICl的反应： $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{ICl}(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + 2 \text{HCl}$
- 速率方程为 $v = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$ ，反应机理为：



- 第一步是决速步，因此总反应速率方程为 $v = k_1[\text{H}_2][\text{ICl}]$ ，与实验结果相符
- HI是反应中间体，其没有出现在速率方程中，该情况下中间体是稳定的分子；而在假设反应机理时，我们必须考虑不太常见，且不太稳定的物种
- 过渡态无法分离，其是反应进程中的局部能量最高点；中间体可能可以分离，其为反应进程中的局部能量最低点

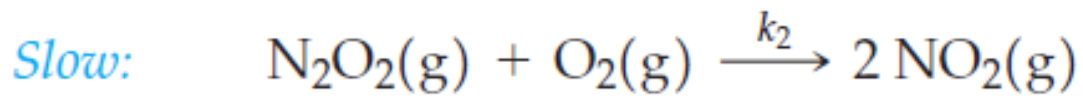
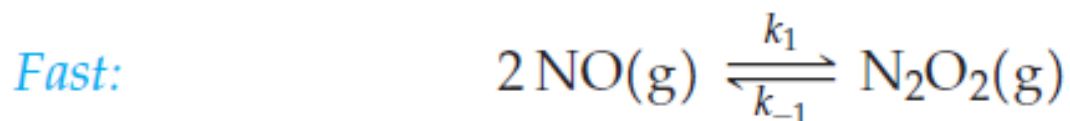
## 20-10 反应机理



## 20-10 反应机理

- NO(g)和O<sub>2</sub>(g)反应的速率方程为： $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

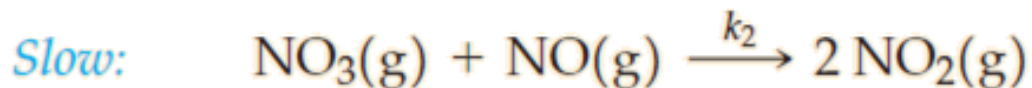
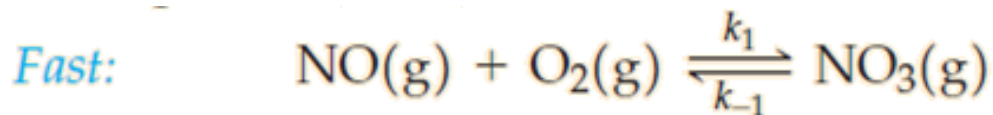
- 反应机理为：



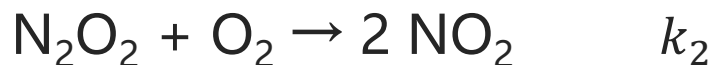
- 第一步是快反应，第二步是决速步，我们应用**平衡假设**：快反应达到了平衡，因此有 $[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2$
- 第二步是决速步，因此反应的速率方程为： $v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$
- 代入，有 $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$
- 因此反应机理符合实验获得的速率方程，但我们只能说反应机理是合理的，我们很快会看到另一个合理的反应机理

## 20-10 反应机理

- 例题：推导  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$  的另一个机理的速率方程



- 存在决速步的反应机理很好推导速率方程，但复杂的反应不止一个步骤可以控制反应速率
- 我们考虑一氧化氮和氧气反应机理的另一个写法：



## 20-10 反应机理

- 由于NO<sub>2</sub>只能通过第三个反应产生，因此反应速率为：

$$v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

- N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是不稳定中间体，其在反应中达到稳态，即浓度保持不变，这一假设称为**稳态近似**，应用稳态近似，我们有：

$$d[\text{N}_2\text{O}_2] = 0 = k_1[\text{NO}]^2 - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] - k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

- 移项，有：  $k_1[\text{NO}]^2 = (k_{-1} + k_2[\text{O}_2])[\text{N}_2\text{O}_2]$ ，因此：

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2[\text{O}_2]}$$

- 代入公式，我们得到反应速率方程：

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]}$$

## 20-10 反应机理

- 如果第一步反应的逆反应速率非常快，那么 $k_{-1} \gg k_2[\text{O}_2]$ ，我们有：

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \approx \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1}}$$

- 该结果与平衡假设的结果一致
- 如果第二步反应速度非常快，那么 $k_{-1} \ll k_2[\text{O}_2]$ ，我们有：

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \approx \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{O}_2]} = k_1 [\text{NO}]^2$$

- 即第一步反应是决速步，第二步反应与速率方程无关
- 考虑反应 $a \text{A} + b \text{B} + \dots \rightleftharpoons c \text{C} + d \text{D} + \dots$ ，假定正反应和逆反应都是基元反应，正反应速率常数是 $k_1$ ，逆反应速率常数是 $k_{-1}$ ，反应达到平衡
- 有： $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots} = K$ ，即反应的平衡常数

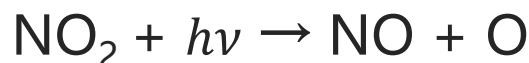


## 20-10 反应机理

- 如果一个反应涉及 $n$ 步连续过程，那么有：

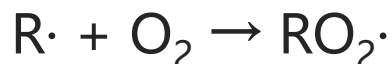
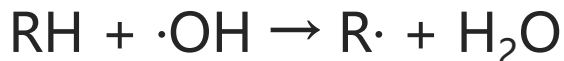
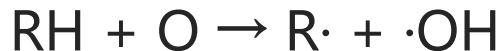
$$\frac{k_1}{k_{-1}} \times \frac{k_2}{k_{-2}} \times \frac{k_3}{k_{-3}} \cdots = K$$

- 通过平衡时各物种浓度计算 $K$ 比通过反应速率得到 $K$ 要更简单
- 工业时代产生了许多新词语，烟雾是其中不好的一个词，烟雾中含有NO、O<sub>3</sub>、烃等物质
- 内燃机使用空气和烃的反应提供能量，这一过程中少量的氮气与氧气结合产生NO，作为尾气的成分排放到空气中；此外尾气中还含有未完全燃烧的烃以及CO等物质
- 烟雾的产生机理大致如下：尾气中的NO被氧化为NO<sub>2</sub>，随后在阳光的作用下生成NO和O原子：



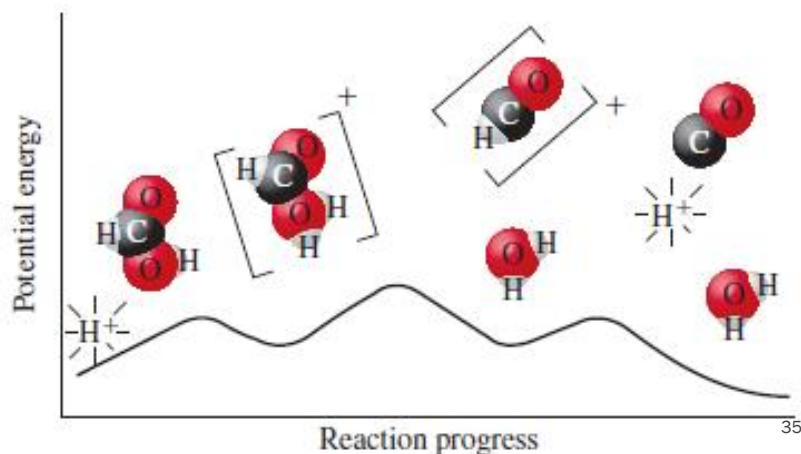
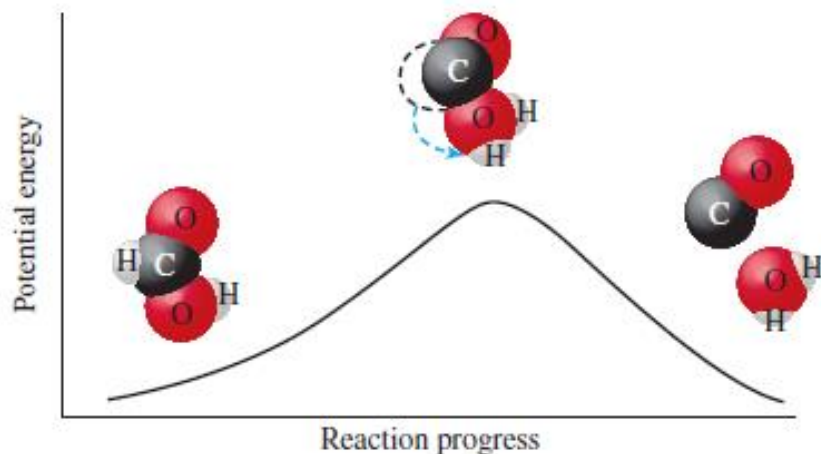
## 20-10 反应机理

- 产生的O与氧气结合为O<sub>3</sub>:  $O + O_2 \rightarrow O_3$
- 人们最开始以为NO是被氧气氧化为NO<sub>2</sub>的, 但该反应的速度很慢 (因为NO的浓度非常低), 不是产生NO<sub>2</sub>的主要途径
- 别的途径包括O<sub>3</sub>氧化NO:  $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
- 也就是说NO会破坏臭氧, 最终导致O<sub>3</sub>减少; 但化学烟雾中含有一定量O<sub>3</sub>, 说明还有别的途径产生NO<sub>2</sub>
- 尾气中含有的烃类化合物能与氧原子反应产生各种自由基:



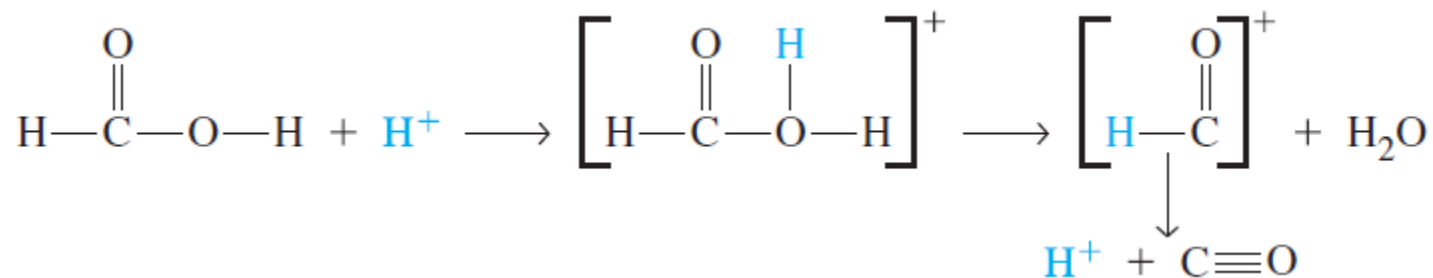
## 20-10 反应机理

- 尾气中的烃类物质提供了一个生成 $\text{NO}_2$ 的途径，并进一步产生臭氧
- 为了减少尾气污染，现代的车辆都装有三元催化剂，其中含有贵金属铂或者钯
- 在催化剂的作用下， $\text{NO}$ 被 $\text{CO}$ 或烃类还原为 $\text{N}_2$ ，随后过量的 $\text{CO}$ 和烃类被氧气氧化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$
- 更加环保的汽车采用乙醇、氢、燃料电池或者锂离子电池作为动力源



## 20-11 催化

- 加热通常可以让反应更快进行，另一个办法是加入催化剂
- 催化剂可以改变反应途径，从而降低活化能；催化剂参与化学反应，但不会被转化为产物，催化剂不出现在反应物中，而是写在箭头上
- 甲酸可以分解为一氧化碳和水，该过程可被溶液中的 $H^+$ 催化（上页图）



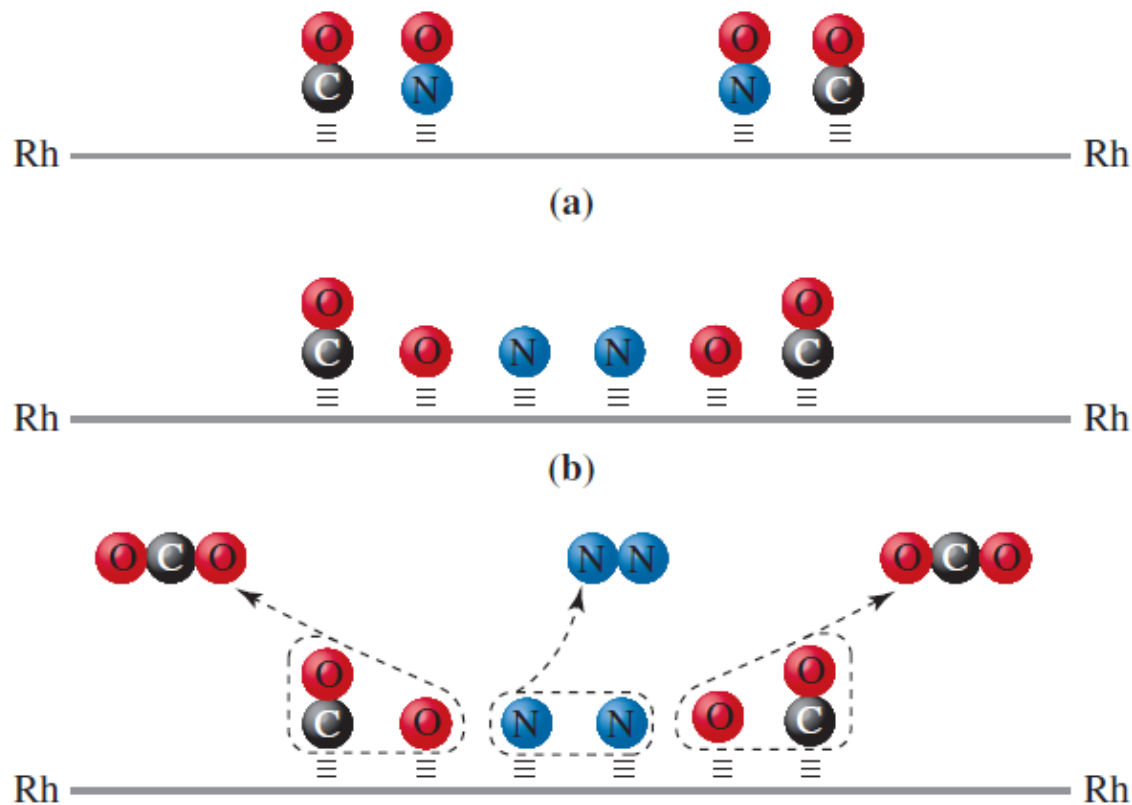
- 由于催化剂和反应物都在溶液中，这种类型的催化称为**均相催化**
- 我们可以让反应在固体催化剂的表面发生，这种催化称为**异相催化**
- 异相催化的机理较为复杂，很多时候表面原子的 $d$ 轨道可能参与作用

## 20-11 催化

- 异相催化的关键特征是气相或者溶液相中的反应物被吸附在催化剂的表面，并非所有的表面都有效，有效的吸附位点称为**活性位点**
- 基本上，异相催化的过程包括：

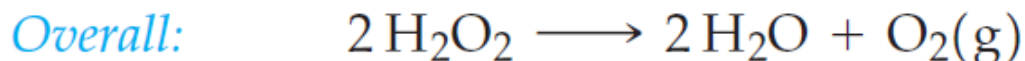
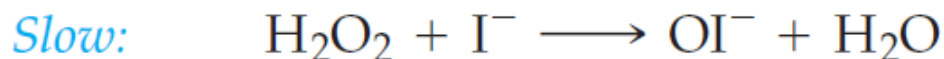
1. 反应物吸附
2. 反应物在表面扩散
3. 反应物在活性位点形成吸附的产物
4. 产物解吸附

- 一个例子是铑催化剂将CO和NO转化为无害物质：



## 20-11 催化

- 过氧化氢的分解是一个缓慢的过程，没有催化剂的情况下几乎不分解
- 碘离子是过氧化氢分解的催化剂，可能的机理如下：



- 催化剂不出现在总反应中，中间物种也没出现，反应的速率方程为：

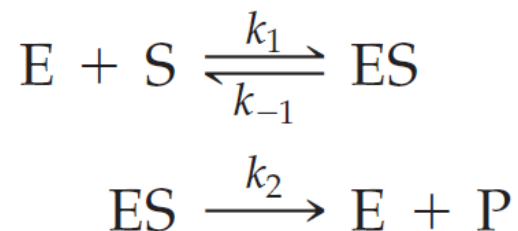
$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

- 因为反应过程中 $[\text{I}^-]$ 保持恒定，该反应为假一级反应，速率方程写成：

$$v = k'[\text{H}_2\text{O}_2]$$

## 20-11 催化

- **酶催化**过程是非常特别的，例如乳糖可被乳糖酶催化水解为葡萄糖和半乳糖
- 生物学家用🔑-🔒模型描述酶催化，反应物称为**底物**，表示为S；底物与**酶**E结合为复合物ES，复合物反应生成产物P并使E再生：



- 当底物浓度很低时，反应速率与底物浓度成正比，即表现为一级反应：

$$v = k[S]$$

- 底物浓度很高时，反应速率是定值，表现为零级反应：

$$v = k$$

## 20-11 催化

- 我们可以通过机理来解释这一情况，对复合物ES应用稳态近似：

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

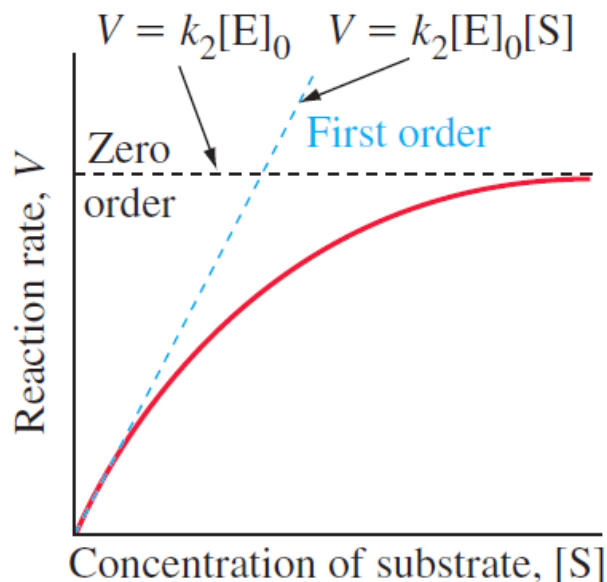
- [S]和[ES]都是未知的，但我们很容易获得酶的起始浓度 $[E]_0$ ： $[E]_0 = [E] + [ES]$

- 求解方程 $k_1([E]_0 - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$ ，有：

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

- 反应速率 $v = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]}$ ，我们定义米氏常数 $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

- 最终结果为： $v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]}$





## 20-11 催化

- 如果  $K_M \ll [S]$ , 即底物浓度很高, 那么有  $v = \frac{k_2[E]_0[S]}{[S]} = k_2[E]_0$
- 如果  $K_M \gg [S]$ , 即底物浓度很低, 那么有  $v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M}$
- 这一速率方程符合此前的规律: 低浓度下为一级, 高浓度下为零级