

**例4** 25度时20%的蔗糖水溶液在乳酸存在时水解，其旋光度数据如下表所示求反应级数及速率常数



| $t/\text{min}$ | $a_t / \text{度}$ | $(a_t - a_\infty) / \text{度}$ | $k_A \times 10^5 / \text{min}^{-1}$ |
|----------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 0              | 34.50            | 45.27                         | —                                   |
| 1435           | 31.10            | 41.87                         | 5.44                                |
| 4315           | 25.00            | 35.77                         | 5.46                                |
| 7070           | 20.16            | 30.93                         | 5.39                                |
| 11360          | 13.98            | 24.75                         | 5.32                                |
| 14170          | 10.61            | 21.38                         | 5.29                                |
| 16935          | 7.57             | 18.34                         | 5.34                                |
| 19815          | 5.08             | 15.85                         | 5.30                                |
| 29925          | -1.65            | 9.12                          | 5.35                                |
| $\infty$       | -10.77           | 0.00                          | —                                   |

**解：设一级反应**

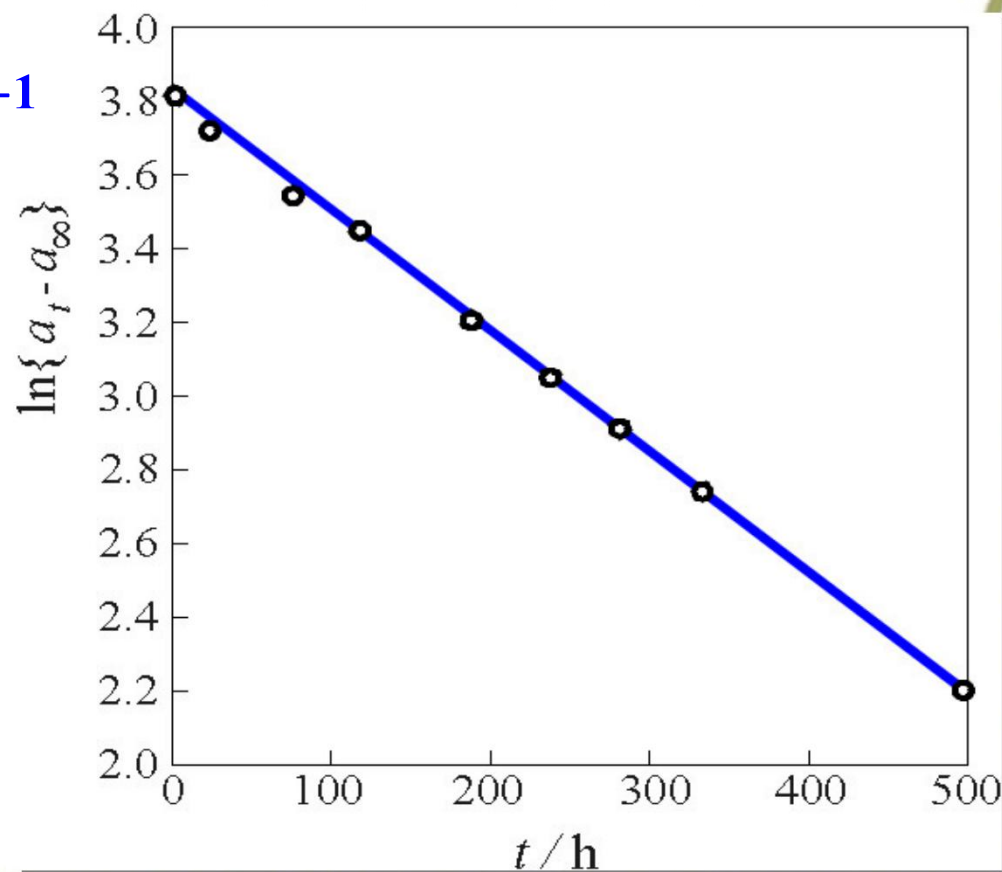
$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

$$k_{A(\text{平均})} = 5.36 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

$$n = 1$$

$\ln \alpha_t - \alpha_\infty$  对  $t$  作图

$$k_A = 5.37 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$



**例5** 25度时将浓度均为 $0.0200\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的乙酸乙酯与氢氧化钠等体积混合，用测定混合物的电导跟踪反应，数据如下表，求反应级数与速率常数



| $\frac{t}{\text{min}}$                                                | 0     | 5     | 9     | 15    | 20    | 25    | $\infty$ |
|-----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| $\frac{G \times 10^3}{\text{S}}$                                      | 2.400 | 2.024 | 1.836 | 1.637 | 1.530 | 1.454 | 0.861    |
| $\frac{k_A}{\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$ |       | 6.47  | 6.43  | 6.55  | 6.50  | 6.38  |          |

**解：** 设二级反应  $k_A = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right) = \frac{G_0 - G_t}{t c_{A0} (G_t - G_\infty)}$

$$k_A = 6.47 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$n = 2$$

### 3. 半衰期法

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

$$k_A = \frac{1}{t(n-1)} \left[ \frac{1}{(c_{A0} - x)^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right] \quad (n \neq 1)$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A0}^{n-1}}$$

$$\lg \{t_{1/2}\} = (1-n) \lg \{c_{A0}\} + \lg \left\{ \frac{2^{n-1} - 1}{k_A (n-1)} \right\}$$

$$n = \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(c'_{A0}/c_{A0})} + 1$$

**例5：**对于气相反应  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  在  $450^\circ\text{C}$  时有如下实验数据：

| 实验 | 初压(mmHg)          |                   | 初速( $-\text{dp}_t/\text{dt}$ )<br>(mmHg·h <sup>-1</sup> ) |
|----|-------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------|
|    | $P_0(\text{H}_2)$ | $P_0(\text{N}_2)$ |                                                           |
| 1  | 100               | 1.00              | 0.0100                                                    |
| 2  | 200               | 1.00              | 0.0400                                                    |
| 3  | 400               | 0.500             | 0.0800                                                    |

(1) 速率方程  $\nu = k p_{\text{H}_2}^x p_{\text{N}_2}^y$  求  $x$ 、 $y$

(2) 求  $(-dp_{\text{N}_2}/dt)_{t=0}$

(3) 当  $p_{\text{N}_2}$  降至  $0.5\text{mmHg}$  所需时间 (对实验 1 而言)



| 实验 | 初压(mmHg)                         |                                  | 初速(-dp <sub>t</sub> /dt)<br>(mmHg·h <sup>-1</sup> ) |
|----|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------|
|    | P <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> ) | P <sub>0</sub> (N <sub>2</sub> ) |                                                     |
| 1  | 100                              | 1.00                             | 0.0100                                              |
| 2  | 200                              | 1.00                             | 0.0400                                              |
| 3  | 400                              | 0.500                            | 0.0800                                              |

**解 (1) 实验1与2比较**

$$\frac{v_2}{v_1} = 4 = \left( \frac{200}{100} \right)^x = 2^x \Rightarrow x = 2$$

**实验2与3比较**

$$\frac{v_3}{v_2} = 2 = \left( \frac{400}{200} \right)^x \left( \frac{0.500}{1.00} \right)^y = 2^2 \left( \frac{1}{2} \right)^y \Rightarrow y = 1$$



$$t = 0 \quad p_{0,\text{H}_2} \quad p_{0,\text{N}_2} \quad 0$$

$$t = t \quad p_{0,\text{H}_2} - 3(p_{0,\text{N}_2} - p_{\text{N}_2}) \quad p_{\text{N}_2} \quad 2(p_{0,\text{N}_2} - p_{\text{N}_2})$$

$$p_t = p_{0,\text{H}_2} - 3(p_{0,\text{N}_2} - p_{\text{N}_2}) + p_{\text{N}_2} + 2(p_{0,\text{N}_2} - p_{\text{N}_2})$$

$$= p_{0,\text{H}_2} + p_{0,\text{N}_2} + 2p_{\text{N}_2}$$

$$\left( -\frac{dp_{\text{N}_2}}{dt} \right)_{t=0} = \frac{1}{2} \left( -\frac{dp_t}{dt} \right)_{t=0} = 0.005 \text{ mmHg} \cdot \text{h}^{-1}$$

| 实验 | 初压(mmHg)                         |                                  | 初速(-dp <sub>t</sub> /dt) |
|----|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
|    | P <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> ) | P <sub>0</sub> (N <sub>2</sub> ) | (mmHg·h <sup>-1</sup> )  |
| 1  | 100                              | 1.00                             | 0.0100                   |
| 2  | 200                              | 1.00                             | 0.0400                   |
| 3  | 400                              | 0.500                            | 0.0800                   |

(3) 对于实验1，因H<sub>2</sub>大量过剩，则为准一级反应

$$-\frac{dp_{N_2}}{dt} = (kp_{H_2}^2)p_{N_2} = k'p_{N_2} \Rightarrow k' = \frac{0.005}{1} h^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{0.693}{0.005} h = 139 h$$



# 上节课内容小结

## 1. 二级反应

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k_A t$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A c_{A0}}$$

$1/c_A$ — $t$  图应为直线

(反应速率与两种反应物浓度有关)

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B$$

$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln \frac{c_{B0}(c_{A0} - x)}{c_{A0}(c_{B0} - x)} = k_A t$$

## 2. n级反应

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A0}^{n-1}}$$

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right) = k_A t$$

以  $\frac{1}{c_A^{n-1}}$  对  $t$  作图应为直线

## 3. 用物理量代替浓度

$$\frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{Y_\infty - Y_0}{Y_\infty - Y_t}$$

$$c_{A,0} - c_A = c_{A0} \left( \frac{Y_t - Y_0}{Y_\infty - Y_0} \right)$$

$$\left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right) = \frac{1}{c_{A0}} \left( \frac{Y_t - Y_0}{Y_\infty - Y_t} \right)$$

## 4. 速率方程的确定

### (1) 微分法

$$v_A = -dc_A / dt = k_A c_A^n$$

$$\lg \{v_A\} = n \lg \{c_A\} + \lg \{k_A\}$$

### (2) 积分法（尝试法）

{ 解析法  
作图法

### (3) 半衰期法

$$n = \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(c'_{A0}/c_{A0})} + 1$$

## § 11.4 温度对反应速率的影响、活化能

*Effect of temperature on  
reaction rate and activation  
energy*



## 最早的近似经验式（范特霍夫规则）

$$\frac{k_{t+10^0\text{C}}}{k_t} = 2 - 4$$

## 1.阿仑尼乌斯（Arrheniws）方程（1889）

微分式

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

不定积分

$$\ln \frac{k}{[k]} = \frac{-E_a}{RT} + \ln \frac{A}{[k]} \quad (\text{若 } E_a \text{ 可视为常数})$$

以  $\ln \frac{k}{[k]}$  对  $\frac{1}{T}$  作图，由斜率可求  $E_a$ ，由截距可求  $A$ 。

速率常数

活化能

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

指前因子

定积分

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



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

(1)  $E_a \uparrow \frac{d \ln \{ k \}}{dT} \uparrow$ , 即  $E_a$  越高, 反应速率对温度越敏感

(2)  $T \downarrow \frac{d \ln \{ k \}}{dT} \uparrow$ , 低温时, 反应速率对温度更敏感

若同时存在几个反应, 则高温对活化能高的反应有利, 低温对活化能低的反应有利, 生产上往往利用这个道理来选择适宜的温度加速主反应, 抑制副反应.

**例：** 反应1,  $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$  ,反应2,  $E_a = 150 \text{ kJ/mol}$ , 反应温度由300K 上升10K, 由400K上升10K, 求两个反应的 $k$ 值增长倍数, 设指前因子相同。

$E_a$   
高的反应  
 $k$ 对  
 $T$ 更敏感

$$\frac{k_{310}}{k_{300}} = e^{-E_{a1} \Delta T / R(T_1 \cdot T_2)} \approx 3.6$$

$$\frac{k_{410}}{k_{400}} = e^{-E_{a1} \Delta T / R(T_1 \cdot T_2)} \approx 2.08$$

$$\frac{k_{310}}{k_{300}} = e^{-E_{a2} \cdot \Delta T / R(T_1 \cdot T_2)} \approx 6.96$$

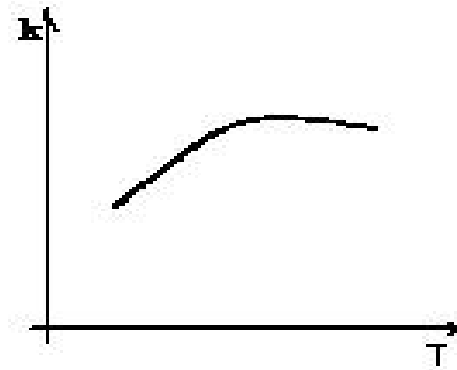
$$\frac{k_{410}}{k_{400}} = e^{-E_{a2} \cdot \Delta T / R(T_1 \cdot T_2)} \approx 3.00$$

低温时  
 $k$ 对  
 $T$ 更敏感

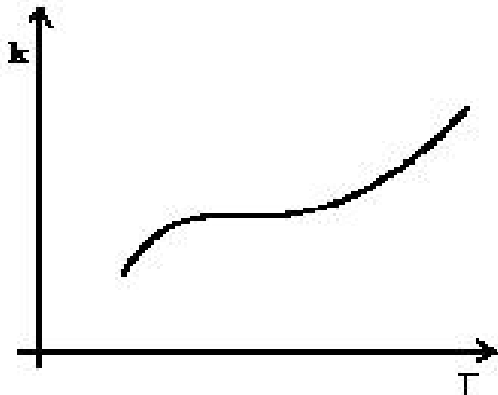
T对反应的影响除Arrheniws方程描述的规律外，  
还有其他四种类型的变化规律：



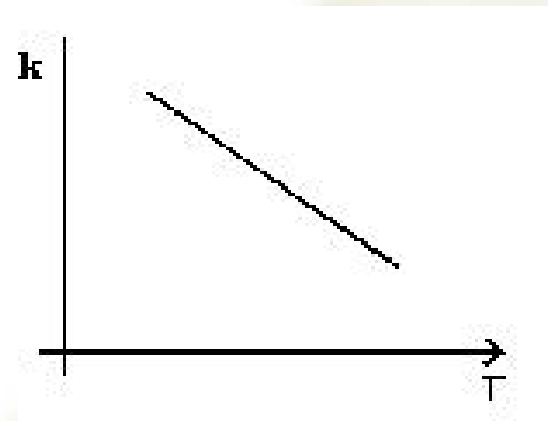
爆炸反应



酶催化反应



碳的氧化反应

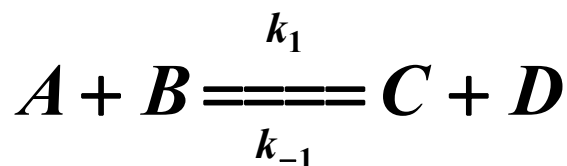


$E_a < 0$  的反应

## 2. 活化能（基元反应）

基元反应的 $E_a$ 的统计解释：把普通反应物分子变成活化分子所需要的能量，或活化态反应物分子与普通反应物分子的平均能量之差：

$$E_a = E_{\text{活化态分子}} - E_{\text{普通分子}}$$



$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{a,1}}{RT^2}$$

两式相减

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{a,-1}}{RT^2}$$



$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_{-1}}}{dT} = \frac{E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT^2}$$

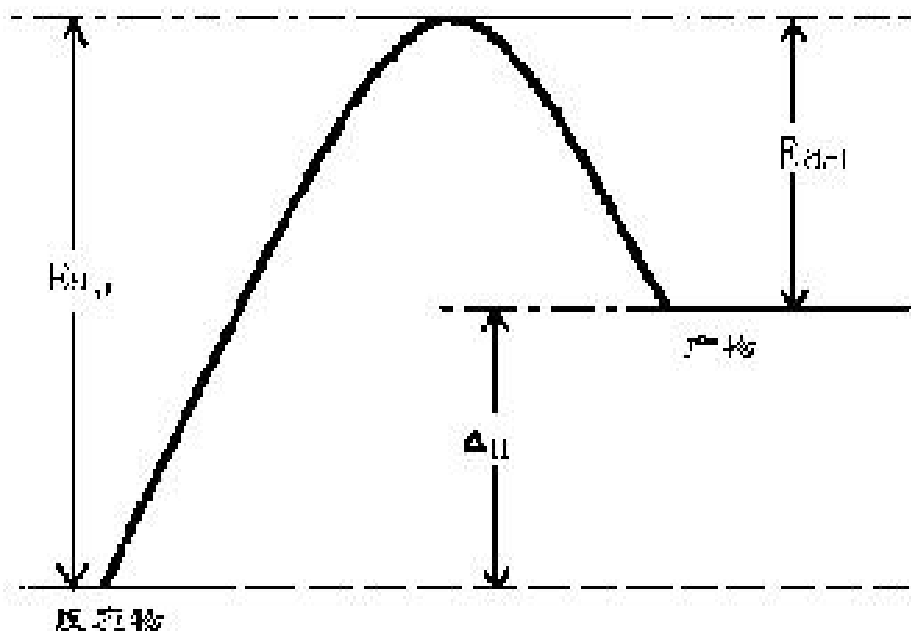
$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = \frac{U_{\text{产物}} - U_{\text{反应物}}}{RT^2}$$

由范特霍夫等容方程

可得：

$$E_{a,1} - E_{a,-1} = \Delta U = U_{\text{产物}} - U_{\text{反应物}} = Q_V$$



$$E_{a,1} = U - U_{\text{反应物}}$$

$$E_{a,-1} = U - U_{\text{产物}}$$

$U_{\text{产物}}$ —产物分子的平均能量

$U_{\text{反应物}}$ —反应物分子的平均能量

$U$ —活化分子的平均能量



**例1:**反应  $A(g) + 3B(g) \rightarrow 2D(g)$ , 已知反应的速率方程为:  $-\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A p_B^2$   
 反应在体积一定的抽空容器内进行. 在 728K, 当  
 $p_{A0} = 10 \text{ mmHg}$ ,  $p_{B0} = 30 \text{ mmHg}$  时, 实验测得以总压表示的初速率为:

$$-\left(\frac{dp_t}{dt}\right)_{t=0} = 90 \text{ mmHg} \cdot \text{h}^{-1}$$

求1. 以  $p_A$  表示的初速率

$$-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0} \text{ 及 } k_B$$

2. 气体反应掉一半所需时间

3. 当  $T = 800 \text{ K}$ ,  $p_{A0} = p_{B0} = 20 \text{ mmHg}$  时, 其

试求该反应的活化能

$$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0} = 160 \text{ mmHg} \cdot \text{h}^{-1}$$

解: 1.  $A(g) + 3B(g) \rightarrow 2D(g)$

$$t = 0 \quad p_{A0} \quad 3p_{A0} \quad 0$$

$$t = t \quad p_A \quad 3p_A \quad 2(p_{A0} - p_A)$$

$$\frac{dp_t}{dt} = 2 \frac{dp_A}{dt}$$

$$p_t = p_A + 3p_A + 2(p_{A0} - p_A) = 2(p_{A0} + p_A)$$

$$\left(-\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0} = \frac{1}{2} \left(-\frac{dp_t}{dt}\right)_{t=0} = \frac{90}{2} \text{ mmHg}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} = 45 \text{ mmHg}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$