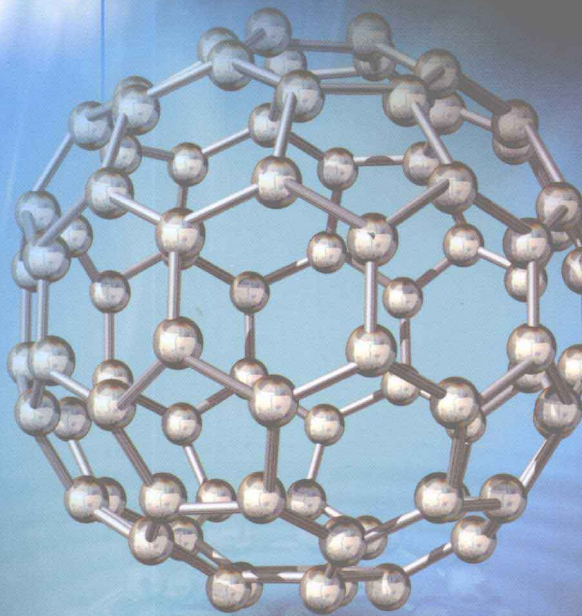


WUJI HUAXUE
FANYING JILI

无机化学反应机理

顾学成 编



化学工业出版社

无机化学反应机理

顾学成 编



化学工业出版社

·北京·

本书系统、全面地介绍了各类无机化学反应，包括取代反应、交换反应、解离反应、缔合反应、互换反应、加成/消除反应、加成反应、聚合反应、化合反应、链锁反应、燃烧反应、插入反应、模板反应、溶剂分解反应、水解反应、热分解反应、光分解反应、氧化还原反应、互补反应、非互补反应、偶合反应、内层机理、外层机理等的反应机理。

本书适合中学化学教师、大专院校无机化学专业的师生参考使用，也可供从事无机化工的工程技术人员阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学反应机理/顾学成编. —北京: 化学工业出版社, 2008.8
ISBN 978-7-122-03461-8

I. 无… II. 顾… III. 无机化学-化学反应 IV. O 611.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 114921 号

责任编辑: 靳星瑞

文字编辑: 管景岩

责任校对: 李 林

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 17 彩插 1 字数 461 千字

2009 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前言

无机化学反应机理是理论无机化学的重要内容之一。无机化学反应机理的研究，可追溯到 19 世纪 60 年代。由于许多无机反应速率较快，产物的热力学稳定性高，所以无机化学反应机理的研究较有机化学反应机理的研究进度发展慢。随着仪器分析发展和快速反应测试技术的不断出现，无机化学反应机理的研究得到了迅速发展，到 20 世纪 50 年代，在大部分的研究领域才取得了比较满意的结果。

对于无机化学反应机理的研究，使人们能够了解反应的转化途径及其一般规律，从而有效控制反应，对生产有利的反应，希望它们能加速进行，对生产不利的反应，希望能避免或缓慢进行。

反应机理的确定，需要以大量实验资料为依据，其正确与否，要以它的现实性和预见性来衡量，在目前还不是所有的反应机理都已明了。随着实验资料的继续积累，对于反应机理的研究，将会更加完善。

研究反应机理，揭示反应物的结构和反应能力，并进一步研究它们的辩证关系，以掌握其中的客观规律，对分子参加反应有了充分的了解，从而有可能提出合理的合成新物质的一般性规律，并推动对物质结构的研究。因此对反应机理的研究，不仅具有生产实践上的意义，也具有重要的理论研究的意义。

在编写过程中，编者参阅了参考文献中的资料和图表，在此向文献的诸作者表示感谢；同时得到领导的鼓励和支持，并得到毛培坤教授的精心指导和帮助，谨向各位表示衷心感谢。

由于编者水平所限，书中难免有欠妥之处，恳切希望读者批评和指正。

编者

2008 年 10 月于江苏无锡江南大学

目 录

第一章 绪论

1

| | | |
|-----|------------------------------------|----|
| 第一节 | 无机化学反应的类型 | 2 |
| 第二节 | 反应速率方程或公式、反应级数、反应分子数和 反应速率的测定原理 | 4 |
| 一、 | 反应速率方程或公式、反应级数、反应分子数 | 4 |
| 二、 | 反应速率的测定原理 | 9 |
| 第三节 | 过渡态理论 | 12 |
| 第四节 | 从键能估算活化能 E_a 和反应热 ΔH 的方法 | 16 |
| 一、 | 分子均裂成为自由基的基元反应 | 16 |
| 二、 | 自由基和分子之间的基元反应 | 16 |
| 三、 | 自由基之间复合的基元反应 | 18 |
| 四、 | 分子之间反应的基元反应 | 18 |

第二章 取代反应和交换反应

20

| | | |
|-----|-----------------------|----|
| 第一节 | 配位体取代反应概述 | 21 |
| 一、 | 配位体取代反应机理的类型与过渡态理论的关系 | 21 |
| 二、 | 取代反应的速率方程（公式或定律） | 23 |
| 三、 | 反应机理与反应速率方程的关系 | 32 |
| 四、 | 活性配合物和惰性配合物 | 33 |
| 第二节 | 配位数为 4 的配合物的取代反应 | 46 |
| 一、 | 配位数为 4 的平面正方形配合物的取代反应 | 46 |
| 二、 | 配位数为 4 的四面体配合物的取代反应 | 52 |

| | | |
|-----|----------------------------|-----|
| 第三节 | 八面体配合物的取代反应 | 53 |
| 一、 | 配位水分子被取代的反应 | 53 |
| 二、 | 配位水分子被取代的反应机理 | 58 |
| 三、 | 八面体配合物取代反应的立体化学历程或变化 | 65 |
| 第四节 | 取代反应机理 | 69 |
| 一、 | 被 H 取代或 H 被取代 | 69 |
| 二、 | 含 C、Si 的配合物的配位体被取代 | 70 |
| 三、 | 被含 N 化合物（或离子）取代 | 74 |
| 四、 | 被含 O 化合物（或物质）取代 | 77 |
| 五、 | 被含卤素化合物（或物质）取代 | 83 |
| 六、 | 外来的配位体的取代 | 84 |
| 七、 | 有关金属化合物（如 Hg 等）的取代反应 | 99 |
| 八、 | 配位水分子被取代的反应（称为去水反应） | 101 |
| 九、 | 分子内部的取代反应 | 107 |
| 第五节 | 交换反应 | 114 |
| 一、 | 交换反应机理的类型 | 114 |
| 二、 | 交换反应机理 | 115 |

第三章 加成/消除反应

120

| | | |
|-----|---|-----|
| 第一节 | 加成反应 | 120 |
| 第二节 | 聚合反应 | 124 |
| 一、 | 二聚体 | 124 |
| 二、 | 三聚体 | 132 |
| 三、 | 多聚体 | 134 |
| 第三节 | 化合反应（包含链锁反应、自由基反应、燃烧反应、 催化反应等） | 140 |
| 一、 | 化合反应——氧化物与水的反应机理 | 140 |
| 二、 | 链锁反应 | 149 |
| 三、 | 自由基反应 | 160 |

| | |
|---|-----|
| 四、燃烧反应 | 168 |
| 五、光、热化合反应 | 181 |
| 六、催化反应 | 186 |
| 第四节 插入反应 | 191 |
| 一、CO 的插入 | 191 |
| 二、M—CO 的插入 | 200 |
| 三、SO ₂ 和 CS ₂ 的插入 | 206 |
| 四、烯烃和炔烃的插入 | 209 |
| 五、有关亚硝酰离子 NO ⁺ 配合物的加成反应 | 219 |
| 第五节 模板反应 | 221 |

第四章 溶剂分解反应

230

| | |
|---|-----|
| 第一节 极性共价键氢化物的水解反应 | 231 |
| 一、第Ⅲ类主族元素氢化物的水解——B ₂ H ₆ | 231 |
| 二、第Ⅳ类主族元素氢化物的水解——CH ₄ 、SiH ₄ 、GeH ₄ 、 SnH ₄ 等 | 232 |
| 三、第Ⅴ类主族元素氢化物的水解——NH ₃ 、PH ₃ 、AsH ₃ 、 SbH ₃ 等 | 234 |
| 四、第Ⅵ类主族元素的氢化物的水解——H ₂ O、H ₂ S、 H ₂ Se、H ₂ Te | 235 |
| 五、第Ⅶ类主族元素氢化物的水解——HF、HCl、HBr、 HI 等 | 236 |
| 第二节 极性共价键卤化物和水的反应 | 238 |
| 一、第Ⅲ类主族元素非金属卤化物的水解——BX ₃ (X=F、Cl、Br) | 238 |
| 二、第Ⅳ类主族元素非金属卤化物的水解——CF ₄ 、 CCl ₄ 、SiF ₄ 、SiCl ₄ | 240 |
| 三、第Ⅴ类主族元素非金属卤化物的水解——NF ₃ 、 NCl ₃ 、NBr ₃ 、PCl ₃ 、PCl ₅ | 241 |

| | |
|---|-----|
| 四、第Ⅵ类主族元素非金属卤化物的水解—— SF_4 、 SF_6 、 TeF_6 | 245 |
| 五、第Ⅶ类主族元素非金属卤化物的水解——卤素互化物如 ICl | 246 |
| 第三节 配合物的水解反应 | 247 |
| 一、酸式水解（也称酸性水解） | 248 |
| 二、碱性水解反应 | 257 |
| 第四节 溶剂分解反应 | 264 |
| 一、含主族元素化合物的分解反应 | 264 |
| 二、含副族元素化合物的分解反应 | 273 |
| 第五节 热解和光解 | 283 |
| 一、热分解反应 | 283 |
| 二、光分解反应 | 294 |

第五章 氧化还原反应

311

| | |
|---|-----|
| 第一节 氧化还原概述 | 311 |
| 一、氧化还原反应以氧化态的改变来定义 | 311 |
| 二、氧化还原反应机理的类型 | 313 |
| 三、氧化还原反应机理中的中间体或过渡态的主要类型 | 316 |
| 第二节 主族元素化合物的氧化还原反应 | 317 |
| 一、第Ⅰ类主族元素如 H 、 Na 的化合物的氧化还原反应 | 317 |
| 二、第Ⅲ类主族元素如 In 、 Tl 的化合物的氧化还原反应 | 321 |
| 三、第Ⅳ类主族元素如 C 、 Sn 的化合物的氧化还原反应 | 328 |
| 四、第Ⅴ类主族元素 N 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 的化合物的氧化还原反应 | 335 |

| | |
|---|-----|
| 五、第Ⅵ类主族元素 O、S、Te 的化合物的氧化还原反应 | 378 |
| 六、第Ⅶ类主族元素如 Cl、Br、I 的化合物的氧化还原反应 | 410 |
| 第三节 副族元素的化合物（包括镧系元素中 Ce 的化合物）的氧化还原反应 | 435 |
| 一、第Ⅴ类副族元素如 V 的化合物的氧化还原反应 | 435 |
| 二、第Ⅵ类副族元素如 Cr、Mo、W 的化合物的氧化还原反应 | 441 |
| 三、第Ⅶ类副族元素 Mn 的化合物的氧化还原反应 | 466 |
| 四、第Ⅷ类副族元素如 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 的化合物的氧化还原反应 | 473 |
| 五、第Ⅰ类副族元素 Cu、Ag、Au 的化合物的氧化还原反应 | 505 |
| 六、第Ⅱ类副族元素如 Zn、Hg 的化合物的氧化还原反应 | 515 |
| 七、镧系元素中 Ce 的化合物的氧化还原反应 | 519 |

附录

524

| | |
|---|-----|
| 附表一 单键的键能 | 524 |
| 附表二 双键和三键的键能 | 524 |
| 附表三 一些基本反应的热效应 q 、活化能 ϵ 和活化能垒 ϵ_0 | 525 |
| 附表四 单位换算表 | 525 |

参考文献

526

第一章 绪论

在化学反应过程中，通常通过反应物分子的靠近和碰撞、原子的相对位置改变和电子的转移等各种步骤，最后形成产物。反应机理就是说明整个化学反应过程中，原子、电子、离子和自由基的运动模式。或者说，反应机理就是说明整个化学反应的过程中，由哪些单元（即物质）组合起来形成活化配合物以及在此之前和/或之后发生了哪些步骤。

对无机反应机理的研究，可追溯到 19 世纪 60 年代，绝不是新的^[1]。大部分的研究在 20 世纪 50 年代才得到结果。随着仪器分析的进展和快速反应测试技术方法的不断出现，无机反应机理的研究得到了迅速的发展。

无机反应机理的研究，除了反应位置在 C—C 或 C—H 键合以外，包括了主族元素化合物、过渡金属配合物和有机金属化合物等的所有反应，因此研究范围比较广泛。同时，无机化学是包括 100 多种元素的学问，不可能用一个简单的模式描述一切元素的反应机理，甚至根据同一族中的一个元素来预测同族其他元素的反应机理往往也是很困难的。

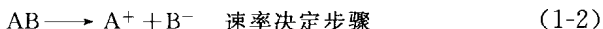
研究反应机理，揭示化学反应速率方程或公式，可以使人们更自觉地去控制和调节化学反应的速率，促进生产的发展，也可揭示反应物的结构和反应能力的关系，推动对物质结构的研究。因此，对反应机理的研究，不仅具有生产实践上的意义，也具有重要的理论研究的意义。

第一节 无机化学反应的类型

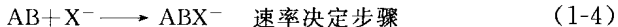
有机化学反应中的术语，也可用来表述无机化学反应。例如，亲核反应和亲电反应。



式(1-1)代表亲核反应，以 S_N 表示，一般可分为 S_N1 （取代亲核单分子反应）和 S_N2 （取代亲核双分子反应），取决于速率决定的步骤。例如 S_N1 过程如下：



S_N2 过程如下：



亲电反应以 S_E {例如 Hg^{2+} 和 $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ 的反应} 表示，也可分为 S_E1 和 S_E2 ，但在无机化学反应中是比较少的。

如上述的 X^- 是亲核试剂。一类试剂具有较大的电子密度，当与其他分子作用时，将进攻该分子的低电子密度中心，这种试剂具有亲核性能，称为亲核试剂，如负离子即是亲核试剂。另一类试剂的电子密度较小，在反应中将进攻其他分子的高电子密度中心，这种试剂具有亲电性能，称为亲电试剂，正离子即是亲电试剂。详见表 1-1。

另外，自由基反应（或称游离基反应）也在无机化学中述及。原子、分子或配合物等具有一个或更多个未成对的电子，称为自由基（或称游离基）。除了一些天然的（或稳定的）自由基如 O_2 、 NO 、 NO_2 和 ClO_2 等外，如共价键发生均裂生成自由基，这种反应称为均裂反应。例如：

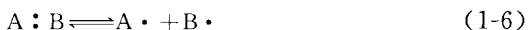


表 1-1 试剂的分类^[2]

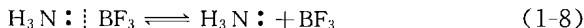
| 亲核试剂 | 亲电试剂 |
|----------------|-----------------|
| 1. 所有的负离子 | 1. 所有的正离子 |
| 2. 具有未共享电子对的分子 | 2. 可接受未共享电子对的分子 |
| 3. 还原剂 | 3. 氧化剂 |
| 4. 碱类 | 4. 酸类(氢氰酸除外) |
| 5. 有机金属化合物中的烷基 | 5. 卤代烷中的烷基 |
| 6. 烯烃双键和芳环 | 6. 羰基双键 |

有自由基参加的化学反应称为自由基反应。共价键也可以发生异裂,称为异裂反应。例如



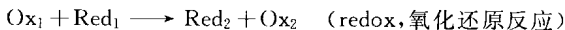
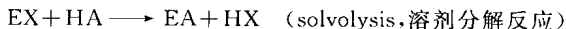
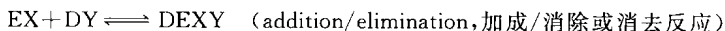
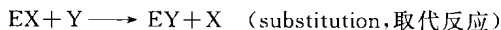
共价键异裂后一般生成离子(在有机化学中称为潜离子),所以这种反应又称为离子型反应(或称为潜离子反应)。它与无机化学中的离子反应是有区别的,即它的反应速率较慢,不像无机化学的离子反应速率很快(即在瞬间完成)。

还有一种,在某些场合下,共价键异裂后不一定生成离子^[2],例如:



这种共价键属于配价键的形式。

对无机化学反应分类有点困难,许多反应在一些同样标题下都能够讨论。在本书中,无机化学反应一般说来采用普遍认可的一种来分类:反应类型分为氧化还原反应、取代反应等,不采用亲核反应、亲电反应、自由基反应等,但是前者包含后者,所以无机化学反应通常可以分成下列五种类型^[3]:



上面的这些反应方程式仅表示了反应物和产物之间的组成关系,并没有反映出这些反应的机理。表面上不同类型的这些反应,反应机理却存在着显著的共性。因此,化学反应的机理能使人们深

入了解各类反应的具体过程和途径。

在上述列举的各类反应中，对取代反应的机理进行了较为广泛的研究，由此得出的一些概念也适用于其他类型的反应，如交换、加成/消去以及溶剂分解反应，甚至对某些氧化还原反应也适用。

在此，除了第一章绪论外，编者将类型一和类型二合并作为第二章，其余类型三、四、五分别作为第三章、第四章和第五章。具体如下：

第二章 取代反应和交换反应

第三章 加成/消除反应

第四章 溶剂分解反应

第五章 氧化还原反应

以上各章将分别予以讨论。

研究反应机理的科学家用三种重要的实验手段来阐明反应步骤：

测定反应的速率定律（给出有关在速率控制步骤的过渡态物种的组成信息）；

测定反应的立体化学（即那些与反应物和产物中的反应活性原子相连的基团与基团之间的几何关系）；

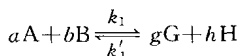
测定取代基的效应（那些与反应活性原子相连的取代基，通过它们在电性上对活性原子上键的断裂和/或键的生成有促进或阻滞的能力，通过它们的核质量，通过它们的空间体积和立体化学特性可以影响反应速率）。

第二节 反应速率方程或公式、反应级数、 反应分子数和反应速率的测定原理

一、反应速率方程或公式、反应级数、反应分子数

1. 反应速率方程

例如，下列的化学反应是基元反应：



按反应速率方程表示如下：

$$v_1 = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{g} \times \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \times \frac{d[H]}{dt}$$

$$= k_1 [A]^a [B]^b$$

$$v'_1 = -\frac{1}{g} \times \frac{d[G]}{dt} = -\frac{1}{h} \times \frac{d[H]}{dt} = \frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \times \frac{d[B]}{dt}$$

$$= k'_1 [G]^g [H]^h$$

由此可见，反应速率方程中浓度项的指数与反应式中的系数是一致的，所以这种反应速率方程只适用于基元反应，不适用于非基元反应。非基元反应的反应速率方程的指数只能从实验中求得。

例如： $aA + bB \xrightleftharpoons[k'_1]{k_1} gG + hH$ (非基元反应)

$$v_1 = k_1 [A]^x [B]^y$$

$$v'_1 = k'_1 [G]^u [H]^v$$

式中， x 、 y 、 u 、 v 只能从实验中求得。

例如：求在 800°C 时，下列反应^[4]

$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{k} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的反应速率方程。有关数据见表 1-2。

表 1-2 800°C 时反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的有关实验数据

| 实验标号 | 起始时浓度 / mol · L ⁻¹ | | 起始时反应速率 $v_{\text{N}_2} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|------|-------------------------------|-----------------------|--|
| | [NO] | [H ₂] | |
| 1 | 6.00×10^{-3} | 1.00×10^{-3} | 3.19×10^{-3} |
| 2 | 6.00×10^{-3} | 2.00×10^{-3} | 6.36×10^{-3} |
| 3 | 6.00×10^{-3} | 3.00×10^{-3} | 9.56×10^{-3} |
| 4 | 1.00×10^{-3} | 6.00×10^{-3} | 0.48×10^{-3} |
| 5 | 2.00×10^{-3} | 6.00×10^{-3} | 1.92×10^{-3} |
| 6 | 3.00×10^{-3} | 6.00×10^{-3} | 4.30×10^{-3} |

解：设 $v_{\text{N}_2} = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$ (1-9)

将实验标号 1 的数据代入式 (1-9)

$$v_{\text{N}_2} = k(6.00 \times 10^{-3})^x (1.00 \times 10^{-3})^y = 3.19 \times 10^{-3} \quad (1-10)$$

将实验标号 2 的数据代入式 (1-9)

$$v_{\text{N}_2} = k(6.00 \times 10^{-3})^x (2.00 \times 10^{-3})^y = 6.36 \times 10^{-3} \quad (1-11)$$

$$\text{式(1-11)/式(1-10): } \frac{k(6.00 \times 10^{-3})^x (2.00 \times 10^{-3})^y}{k(6.00 \times 10^{-3})^x (1.00 \times 10^{-3})^y} = \frac{6.36 \times 10^{-3}}{3.19 \times 10^{-3}}$$

$$\frac{2^y}{1^y} = \frac{6.36 \times 10^{-3}}{3.19 \times 10^{-3}} = 2, 2^y = 2 \quad y = 1 \quad (1-12)$$

将实验标号 4 的数据代入式(1-9)

$$v_{\text{N}_2} = k(1.00 \times 10^{-3})^x (6.00 \times 10^{-3})^y = 0.48 \times 10^{-3} \quad (1-13)$$

将实验标号 5 的数据代入式(1-9)

$$v_{\text{N}_2} = k(2.00 \times 10^{-3})^x (6.00 \times 10^{-3})^y = 1.92 \times 10^{-3} \quad (1-14)$$

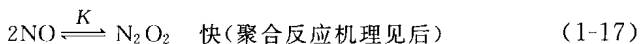
$$\text{式(1-14)/式(1-13): } \frac{k(2.00 \times 10^{-3})^x (6.00 \times 10^{-3})^y}{k(1.00 \times 10^{-3})^x (6.00 \times 10^{-3})^y} = \frac{1.92 \times 10^{-3}}{0.48 \times 10^{-3}}$$

$$\frac{2^x}{1^x} = \frac{1.92 \times 10^{-3}}{0.48 \times 10^{-3}} = 4, 2^x = 4, x = 2 \quad (1-15)$$

将式(1-12) 和式(1-15) 代入式(1-9)

$$\text{反应速率方程} \quad v_{\text{N}_2} = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2] \quad (1-16)$$

实验结果表明: $v_{\text{N}_2} = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$ 。研究指出, 这个反应可能是按下列反应机理^[25]进行的:



速率方程的推导:

$$\text{从式(1-18), 速率} = k'[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \quad (1-20)$$

$$\text{从式(1-17), } K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \quad [\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2 \quad (1-21)$$

$$\text{式(1-21) 代入式(1-20), 速率} = k'K[\text{NO}]^2[\text{H}_2] \quad (1-22)$$

式(1-22) 中, 设 $k'K = k$, 式(1-22) 即式(1-16), 所以其反应机理还比较合理。

在一般化学反应中, 发现完成从反应物到产物的转化过程需要

许多步骤，其中某一步骤的反应特别慢，它就决定了整个反应的速率，并且实际上决定着反应速率方程的表达式。

在化学反应的历程中，一步完成的反应称为基元反应（或叫做简单反应）。只有在少数化学反应中，反应物到产物的转化是一步完成的，即反应物分子互相作用直接就能产生产物分子。对基元反应来说，其反应速率方程中各反应物浓度的指数与反应方程式中该物质分子式的系数是一致的。由多个基元反应组成的化学反应称为复杂反应，又叫做非基元反应。大多数复杂反应的速率方程中的指数与总反应式中相应的系数不一致。其数值必须根据实验数据来决定。复杂反应的速率方程决定于其中最慢的一步。

一个反应从反应物分子转化到产物分子所需要经过的基元反应，可以代表这个反应的途径，在化学动力学中一般称为反应的历程或叫做反应机理。

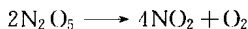
以总包反应来说，多种基元反应结合为总包反应。如果总包反应只包含一种基元反应，这样的总包反应称为简单反应。包含不止一种基元反应的总包反应称为复杂反应。从唯象的意义来说，反应机理是指一总包反应所包含的各个基元反应的集合。

2. 反应级数

在反应速率方程中，各物质的浓度项的指数称为级数；所有浓度项的指数总和称为反应级数，例如：在 800°C 时， $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的反应，其反应速率方程为 $v_{\text{N}_2} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ 。其中反应对 NO 是二级反应，对 H_2 是一级反应，而总的反应称为三级反应。从反应级数的大小可以估计浓度对反应速率的影响程度。反应速率方程有时也称为反应的动力学方程。

上面所述及的 k_1 、 k_1' 等的比例常数 k 称为反应速率常数或称为比反应速率（简称比速率），即每一种反应物的浓度都是一个单位时的反应速率。因此， k 不再与反应物的浓度有关，但也包含着其他的影响因素在内。在动力学实验中普遍应用的单位：浓度是摩尔（mol），时间是秒（s），一个反应采用不同的物质浓度变化率

来表示反应速率时，得到的反应速率常数也不一样。例如^[5]：



其反应速率可分别写成：

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k'[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k''[\text{N}_2\text{O}_5]$$

但因为存在着下列关系：

$$-\frac{1}{2} \times \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \times \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

因此
$$\frac{1}{2}k[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{1}{4}k'[\text{N}_2\text{O}_5] = k''[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\frac{1}{2}k = \frac{1}{4}k' = k''$$

到底采用哪一种速率常数，取决于表达的方便。通常常数的单位随反应级数而不同。在反应速率方程中，等式两边的单位量纲要一致，因此

对零级反应： $-\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_0[\text{C}]^0$ k_0 的单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

对一级反应： $-\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_1[\text{C}]$ k_1 的单位 s^{-1}

对二级反应： $-\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{C}]^2$ k_2 的单位 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

对 n 级反应： $-\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_n[\text{C}]^n$ k_n 的单位 $\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$

因此，可从速率常数的单位得知总反应是几级反应。

3. 反应分子数

反应分子数是指在简单反应或基元反应中同时参加反应的化学粒子（分子、原子、离子或自由基）的数目。例如一个分子进行反应就称为单分子反应，两个分子参加反应就是双分子