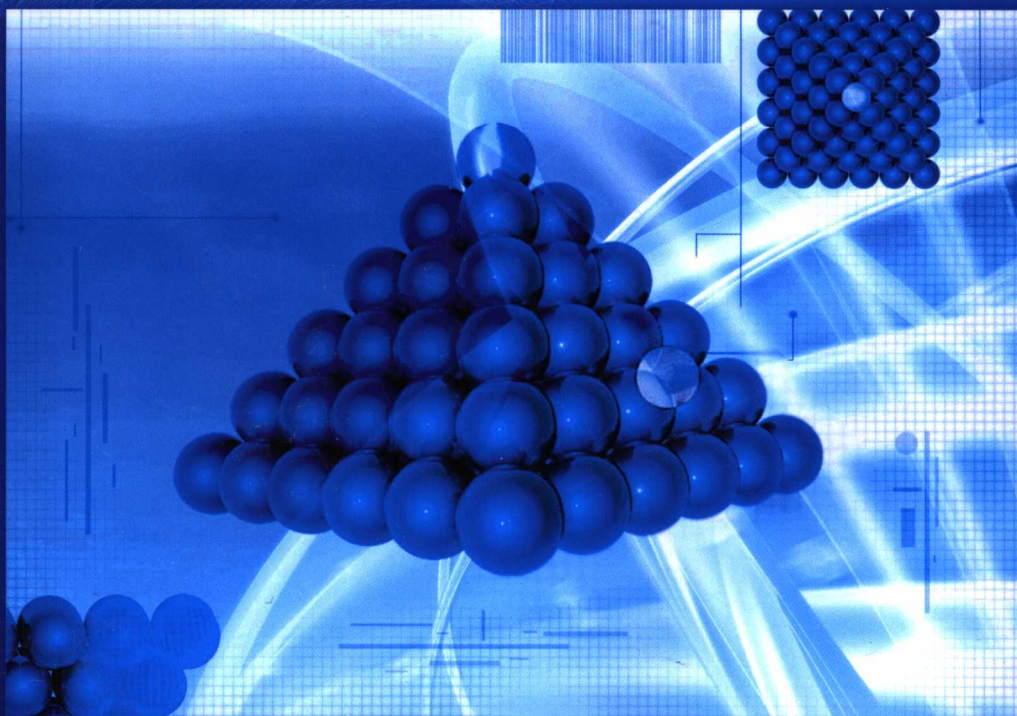


高等学校教材

物理化学

(下册)

何玉萼 袁永明 童冬梅 胡常伟 编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

物理化学

(下册)

何玉萼 袁永明 童冬梅 胡常伟 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学. 下册/何玉萼等编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 6

高等学校教材

ISBN 7-5025-8964-3

I. 物… II. 何… III. 物理化学-高等学校-教材
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 070999 号

高等学校教材

物理化学

(下册)

何玉萼 袁永明 童冬梅 胡常伟 编

责任编辑: 宋林青 刘俊之

文字编辑: 林 丹

责任校对: 吴 静

封面设计: 张 辉

*

化学工业出版社

教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19½ 彩插 1 字数 511 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8964-3

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

物理化学是化学最重要的基础学科之一。随化学学科的发展,化学与材料、生命、信息、能源等学科的相互渗透日益加深,物理化学的研究对象与其他学科的结合更加紧密,其他学科应用物理化学的理论与方法也日益普遍。在物理化学的学科边界日渐模糊的同时,我们仍发现物理化学无所不在:物理化学是用物理的方法研究化学问题,因其原理自成系统,已成为化学反应普遍遵循的平衡规律和速率规律的基础;现代化学以及物理、材料、生命、医药学等许多领域,都需要物理化学提供坚实的理论基础以及先进的实验研究方法和手段,物理化学已成为其他许多学科攻坚科学难关的武器库。据统计,1901~1988年获诺贝尔化学奖者共110位,其中近70位是物理化学家或从事物理化学领域研究的科学家。这表明,近90年来化学学科中最热门的课题和最引人注目的成就,60%集中在物理化学领域。

因此,物理化学仍是化学中一个活跃的研究领域,物理化学课程至今仍是国内外高等院校化学、化工、材料、生命、医药等类专业本科生的一门主干基础课,其基本原理和研究方法仍是课堂教学的基本内容。在长期的教学实践中,我们深感一本好的物理化学教材对于课程的教与学十分重要,在总结多年教学经验及参考国内外优秀教材的基础上,我们编写了这本《物理化学》。

全书分上、下册共十章。除绪论外,上册第1~6章分别为热力学第一定律及热化学、热力学第二定律、统计热力学基础、多组分体系热力学、相平衡和化学平衡。下册第7~10章分别为化学动力学、电化学、界面现象和胶体分散体系。其中化学动力学包括宏观反应动力学、反应速率理论及基元反应动力学;电化学含电解质溶液、电化学平衡及电极过程等内容;界面现象包括界面热力学和界面反应动力学两部分。

本书系统阐述了物理化学的基本概念、基本原理及基本研究方法,同时适当介绍与该学科知识密切相关的近代发展及在科研、生产中的应用,以体现基础与发展、宏观与微观、理论与应用的有机联系。如在热力学部分安排了非平衡态热力学基础一节,化学动力学部分对分子反应动态学做了简介。统计热力学基础单独设章并紧接在热力学第一、第二定律之后,以便后续各章运用其结论,这将加深学生对统计力学方法、分子微观运动特征与体系宏观性质间联系的理解。为适应动力学领域内对界面反应的研究越来越广泛和深入的趋势,我们将一些与界面性质相关的动力学内容,如气-固催化反应,液体表面反应和胶束催化反应等内容归并到界面现象一章中,便于学生在学习了必要的化学动力学及界面性质的知识后,更容易理解和掌握这些反应的动力学规律及有关解释,同时增强学生对不同学科知识的交叉渗透、相互促进、协同发展的认识。各章在阐述基本理论的同时,还注意通过典型例子介绍物理化学在实际中的应用,如光化学应用于不对称有机合成,电化学与金属的腐蚀及防腐蚀,化学电源及应用,表面活性剂在表面改性及改变反应速率和控制反应机理方面的应用,胶体稳定性及破坏的应用等。

为了让读者了解物理化学学科在化学以及人类自然科学发展中所起的重大作用,书后我们还选编了20世纪物理化学领域诺贝尔化学奖获奖情况。

为了解决目前课堂教学学时减少,而物理化学的基本概念和基本公式对于初学者又难以

理解掌握的矛盾，在教材的编写过程中，我们力图做到选材恰当，基本概念表达清晰准确，公式推导过程严谨简洁，文顺意畅。每章后除推荐精选的参考资料外，还有足够数量的习题供学生做必要练习，其中一部分综合习题有一定难度，以供学有余力的学生加深练习。同时还编写了与国家高教研究中心化学试题库物理化学组题形式、难度相当的自我检查题，供学生自查学习水平。这些将有利于学生通过教材加深对课堂授课内容的理解 and 应用。因此，该教材既保持了一定理论水准，又不失基础课教材便于教学及学生自学的特点。我们希望学生通过本教材的学习，既能完整、系统地掌握物理化学的基本理论和研究方法，又能对其发展和应用前景有所了解，为后续专业课学习和今后在相关领域的深入提高打下基础。

本书所用物理量的符号与单位均符合国家标准 GB 3100~3102—93《量和单位》。

本书编写分工如下：袁永明撰写第 1、2、5、8 章，薛英撰写第 3 章，胡常伟、童冬梅完成第 7 章，何玉萼撰写绪论和第 4、6、9、10 章，并对全书进行了统稿和规范。

在本书的编写过程中，我们得到了四川大学化学学院的大力支持，也得到了物理化学教研室许多同志的热情帮助和关心，尤其是鄢国森、田安民、罗久里、孙泽民、潘慰曾、罗寿辉、陈豫等教授，在我们长期的教学和科研实践中给予不断指导帮助，对此我们深表谢意。

限于作者水平，书中疏漏之处在所难免，恳请同行专家及读者批评指正。

编者

2005 年 10 月

元素周期表

IUPAC 2003

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
周期	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB			IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H 氢 1.00794(7)	He 氦 4.002602(2)																
2	Li 锂 6.941(2)	Be 铍 9.012182(3)																
3	Na 钠 22.989770(2)	Mg 镁 24.3050(6)																
4	K 钾 39.0983(1)	Ca 钙 40.078(4)	Sc 钪 44.955910(8)	Ti 钛 47.867(1)	V 钒 50.9415	Cr 铬 51.9961(6)	Mn 锰 54.938049(9)	Fe 铁 55.845(2)	Co 钴 58.933200(9)	Ni 镍 58.6934(2)	Cu 铜 63.546(3)	Zn 锌 65.409(4)	Ga 镓 69.723(1)	Ge 锗 72.64(1)	As 砷 74.92160(2)	Se 硒 78.96(3)	Br 溴 79.904(1)	Kr 氪 83.798(2)
5	Rb 铷 85.4678(3)	Sr 锶 87.62(1)	Y 钇 88.90585(2)	Zr 锆 91.224(2)	Nb 铌 92.90638(2)	Mo 钼 95.94(2)	Tc 锝 97.907	Ru 钌 101.07(2)	Rh 铑 106.42(1)	Pd 钯 106.42(1)	Ag 银 107.8682(2)	Cd 镉 112.411(8)	In 铟 114.818(3)	Sn 锡 118.710(7)	Sb 锑 121.760(1)	Te 碲 127.60(3)	I 碘 126.90447(3)	Xe 氙 131.293(6)
6	Cs 铯 132.90545(2)	Ba 钡 137.327(7)	La-Lu 镧系 138.9055(2)	Hf 铪 178.49(2)	Ta 钽 180.9479(1)	W 钨 183.84(1)	Re 铼 186.207(1)	Os 锇 190.23(3)	Ir 铱 192.22(3)	Pt 铂 195.078(2)	Au 金 196.96655(2)	Hg 汞 200.59(2)	Tl 铊 204.3833(2)	Pb 铅 207.2(1)	Bi 铋 208.98038(2)	Po 钋 209	At 砹 210	Rn 氡 222.02
7	Fr 钫 223.02	Ra 镭 226.03	Ac-Lr 锕系 227.03	Rf 铻 261.1	Db 铪 262.11	Sg 𬬻 266.12	Bh 𬺈 264.12	Hs 𬬻 265.13	Mt 𬬻 266.13	Ds 𬬻 269	Uuu 𬬻 (272)	Uub 𬬻 (277)	Uuq 𬬻 (289)	Uuh 𬬻 (289)				

氧化态 (单质的氧化态为0, 未列出的为放射性元素)
 元素符号 (红色的为放射性元素)
 元素名称 (注: 的人造元素)
 价层电子构型
 以 ¹²C=12 为基准的相对原子质量 (注: 的是半衰期最长同位素的相对原子质量)
 族
 周期
 原子序数
 稀有气体
 过渡元素
 主族元素
 副族元素
 镧系元素
 锕系元素

★ 镧系	La 镧 138.9055(2)	Ce 铈 140.116(1)	Pr 镨 140.90765(2)	Nd 钕 144.24(3)	Pm 钷 144.91	Sm 钐 150.36(3)	Eu 铕 151.964(1)	Gd 钆 157.25(3)	Tb 铽 158.92534(2)	Dy 镝 162.500(1)	Ho 钬 164.93032(2)	Er 铒 167.259(3)	Tm 铥 168.93421(2)	Yb 镱 173.04(3)	Lu 镥 174.967(1)
★ 锕系	Ac 锕 227.03	Th 钍 232.038(1)	Pa 镤 231.03588(2)	U 铀 238.02891(3)	Np 镎 237.04	Pu 钚 244.06	Am 镅 243.06	Cm 锔 247.07	Bk 锫 247.07	Cf 锎 251.08	Es 锿 252.08	Fm 镆 257.10	Md 镅 258.10	No 镎 259.10	Lr 镥 260.11

目 录

上 册

绪论	1	第 5 章 相平衡	219
第 1 章 热力学第一定律及热化学	7	第 6 章 化学平衡	265
第 2 章 热力学第二定律	59	本书采用的符号	317
第 3 章 统计热力学基础	112	物理化学(上册)习题参考答案	319
第 4 章 多组分体系热力学	163	附录	329

下 册

第 7 章 化学动力学基础	1	* 7.5.6 最适宜反应温度的确定	39
7.1 基本概念	2	7.6 链反应	41
7.1.1 宏观化学反应动力学和微观化 学反应动力学	2	7.6.1 直链反应	41
7.1.2 化学反应速率的定义及实验 测定	2	7.6.2 支链反应	43
7.1.3 基元反应和复杂反应	5	7.7 反应机理的确定	44
7.1.4 反应速率方程	6	7.8 基元反应速率的简单碰撞理论	46
7.2 具有简单级数的反应	8	7.8.1 简单碰撞理论	47
7.2.1 一级反应	8	* 7.8.2 碰撞理论的发展	50
7.2.2 二级反应	12	7.8.3 反应阈能 E_c 与活化能 E_a 的 关系	51
7.2.3 三级反应	15	7.9 反应速率的过渡态理论	53
7.2.4 零级反应	17	7.9.1 基本假设	53
7.3 速率方程的建立	18	7.9.2 过渡态理论的物理模型—— 势能面	53
7.3.1 动力学数据的采集	18	7.9.3 过渡态理论的统计力学处理	54
7.3.2 动力学数据处理——确定反应 级数	19	7.9.4 过渡态理论的热力学处理	60
7.3.3 快速反应研究方法	23	7.9.5 实验活化能、指前因子与反应 速率理论中各种能量因素之间 关系总结	62
7.4 典型的复杂反应	24	7.9.6 过渡态理论的扩展	63
7.4.1 对峙反应	24	7.10 微观可逆性与细致平衡原理	64
7.4.2 平行反应	27	* 7.11 单分子反应理论	66
7.4.3 连续反应	29	* 7.11.1 林德曼-克雷斯江森假设及欣席 伍德(Hinshelwood)的改进	66
7.4.4 复杂反应机理的近似处理	31	* 7.11.2 RRK 理论及 RRKM 理论	68
7.5 温度对反应速率的影响 活化能	34	7.12 溶液中的反应	69
7.5.1 范特霍夫(Van't Hoff)经验 规则	34	7.12.1 影响溶液中反应速率的因素	69
7.5.2 阿累尼乌斯公式 活化能	34	7.12.2 溶液中的离子反应	71
7.5.3 托尔曼(Tolman)定理	37	7.12.3 扩散控制反应	73
7.5.4 活化能与温度的关系	38	7.12.4 快速反应研究方法——	
7.5.5 由键焓估算基元反应的活化能	39		

弛豫法	76	8.5.3 德拜-休克尔-昂萨格电导理论 ...	124
7.13 光化学反应	77	8.6 电解质溶液的活度及活度系数	124
7.13.1 光化学基本定律	78	8.6.1 电解质溶液的平均离子活度及平均 离子活度系数	125
7.13.2 分子的激发及激发态分子的 行为	79	8.6.2 离子强度	126
7.13.3 量子产率	80	8.6.3 Debye-Hückel 极限公式	128
7.13.4 光化学反应动力学	81	电池电动势及其应用	133
7.13.5 感光反应和化学发光	83	8.7 可逆电池	134
7.13.6 光化学反应与不对称合成	84	8.7.1 可逆电池与不可逆电池	134
7.14 分子反应动态学简介	85	8.7.2 可逆电池电动势的测定方法	135
7.14.1 分子动态学计算	85	8.7.3 电池表达式及电池电动势的 符号规约	136
7.14.2 势能面的特征	86	8.7.4 可逆电池电动势 E 与电池反应中各 组分活度 a_B 的关系——电池电动 势的 Nernst 方程式	137
7.14.3 交叉分子束	88	8.7.5 可逆电池热力学	139
7.14.4 态-态反应动力学	89	8.8 可逆电极	142
本章学习要求	90	8.8.1 电池电动势产生的机理	142
参考文献	90	8.8.2 标准氢电极、电极电势的符号 规约	143
思考题	90	8.8.3 电极反应的 Nernst 方程式	148
习题	91	8.8.4 电池电动势 E 的计算	148
综合习题	98	8.8.5 可逆电极的分类	150
自我检查题	100	8.9 浓差电池和液体接界电势	151
第8章 电化学	103	8.9.1 无液接电势的浓差电池	151
电解质溶液	104	8.9.2 有液接电势的浓差电池、液接电势 E_l 的计算	152
8.1 基本概念和法拉第定律	104	8.10 电池电动势测定的应用	153
8.1.1 基本概念	104	8.10.1 求电池反应热力学函数的 改变	153
8.1.2 法拉第定律	105	8.10.2 求电池反应的平衡常数	155
8.2 离子的电迁移和迁移数	107	8.10.3 测定标准电极电势 $\varphi^\ominus$	156
8.2.1 离子的电迁移	107	8.10.4 测定平均离子活度系数 $\gamma_{\pm}$	156
8.2.2 离子的迁移数	108	8.10.5 溶液 pH 值的测定	156
8.2.3 离子迁移数的测定	109	* 8.10.6 离子选择电极	158
8.3 电解质溶液的电导	112	* 8.10.7 电势滴定	160
8.3.1 电导、电导率、摩尔电导率	112	8.11 化学电源	160
8.3.2 电导的测定	114	8.11.1 一次电池	160
8.3.3 电导率、摩尔电导率与溶液 浓度的关系	115	8.11.2 二次电池	161
8.3.4 离子的独立移动定律及离子的 摩尔电导率	116	8.11.3 燃料电池	161
8.4 电导测定的应用	118	不可逆电极过程	162
8.4.1 检验水的纯度	119	8.12 极化作用	162
8.4.2 计算弱电解质的电离度和离解 常数	119	8.12.1 分解电压	162
8.4.3 测定难溶盐的溶解度	120	8.12.2 极化作用	163
8.4.4 电导滴定	121	8.12.3 超电势的实验测定	164
8.5 电解质溶液理论	121	8.13 电极过程动力学	166
8.5.1 阿累尼乌斯电离学说	121		
8.5.2 德拜-休克尔强电解质溶液 理论	123		

8.13.1 电极反应的基本步骤及其特征	166	9.6 润湿作用及判据	217
8.13.2 电流密度——电极反应速率的表示法	167	9.6.1 润湿的类型及判据	217
8.13.3 电化学极化——氢的超电势	167	9.6.2 接触角	219
8.13.4 浓差极化和浓差超电势	170	9.6.3 润湿的应用	219
8.14 金属的电沉积	172	9.7 固体自溶液中的吸附	220
8.14.1 析出电势	172	9.7.1 吸附量的实验测定	220
8.14.2 金属的析出和氢的超电势	172	9.7.2 稀溶液中溶质的等温吸附	221
8.14.3 金属离子的分离	173	* 9.7.3 自二元液体混合物中吸附	222
8.14.4 电镀及塑料电镀	174	9.7.4 各种因素对吸附的影响	223
8.15 金属的腐蚀和防腐蚀	175	9.8 多相催化动力学	224
8.15.1 金属的电化学腐蚀	175	9.8.1 催化作用及基本特征	224
8.15.2 金属的防腐	176	9.8.2 气-固催化反应的基本历程及动力学方程	226
8.15.3 金属的钝化	177	9.8.3 气-固催化反应动力学实例分析	229
本章学习要求	177	9.8.4 气-固催化反应的表现活化能	230
参考文献	178	9.9 液体表面上的反应	231
思考题	178	9.9.1 不溶性表面膜、表面压	231
习题	179	9.9.2 单分子膜的应用	233
综合习题	185	9.9.3 膜反应动力学	234
自我检查题	186	9.9.4 影响液体表面反应速率的因素	236
第9章 界面现象及界面反应动力学	189	9.10 胶束对化学反应速率的影响	238
9.1 比表面 Gibbs 函数和表面张力	190	9.10.1 胶束的形成及结构	238
9.1.1 比表面 Gibbs 函数	190	9.10.2 胶束溶液中化学反应的动力学处理	239
9.1.2 表面张力	191	9.10.3 胶束对反应速率影响的机理分析	243
9.1.3 影响纯液体表面张力的因素	191	本章学习要求	245
9.1.4 纯液体表面热力学	193	参考文献	246
9.2 弯曲液体表面的特征	195	思考题	246
9.2.1 弯曲液面下的附加压力	195	习题	247
9.2.2 弯曲液面的平衡蒸气压	198	综合习题	249
9.3 液体表面张力的测定	199	自我检查题	250
9.3.1 毛细管升高法	200	第10章 胶体分散体系及基本特征	253
9.3.2 最大气泡压力法	200	10.1 概论	253
* 9.3.3 滴重法	200	10.1.1 分散体系的分类	253
* 9.3.4 圆环法	201	10.1.2 胶体分散体系的基本特征	254
9.4 溶液的表面张力和溶质的界面吸附	202	10.2 溶胶的制备及净化	255
9.4.1 溶液的表面张力	202	10.2.1 溶胶的制备	255
9.4.2 Gibbs 吸附等温式、表面过剩	203	10.2.2 溶胶的净化	256
9.4.3 Gibbs 吸附等温式的应用	206	10.3 胶体分散体系的光散射	256
9.5 气体在固体表面的吸附	209	10.3.1 丁铎尔 (Tyndall) 效应	256
9.5.1 吸附类型: 物理吸附和化学吸附	209	10.3.2 雷莱 (Rayleigh) 光散射定律	257
9.5.2 吸附曲线	210	10.3.3 光散射现象的应用	259
9.5.3 吸附等温线的主要类型	211	10.4 胶体分散体系的动力性质	261
9.5.4 吸附等温式	212	10.4.1 布朗运动与扩散	261
9.5.5 吸附热	215		

10.4.2	沉降速度	262
10.4.3	沉降平衡	265
10.5	大分子溶液的渗透压、唐南平衡	267
10.5.1	理想稀溶液的渗透压	267
10.5.2	非理想大分子溶液的渗透压	267
10.5.3	唐南 (Donnan) 平衡	268
10.6	憎液胶体的电学特征	270
10.6.1	电动现象	270
10.6.2	胶体粒子表面带电的原因	271
10.6.3	扩散双电层模型	272
10.6.4	电动电势 (ζ 电势)	273
10.6.5	憎液溶胶胶团结构	274
10.6.6	电动现象的应用	275
10.7	ζ 电势的测量	276
10.7.1	电泳法	276
10.7.2	电渗法	277
10.7.3	流动电势法	277
10.8	憎液溶胶的聚沉及稳定性的 DLVO	

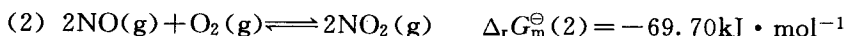
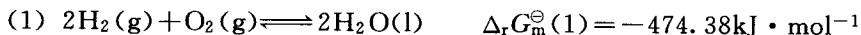
理论	278
10.8.1 电解质对溶胶的聚沉作用	278
10.8.2 胶体稳定性的 DLVO 理论	281
10.8.3 憎液溶胶稳定性与破坏的应用	283
10.9 高分子化合物对胶体的保护与絮凝作用	284
10.9.1 高分子化合物的保护作用	284
10.9.2 高分子化合物的絮凝作用	285
本章学习要求	286
参考文献	286
思考题	287
习题	287
自我检查题	288
诺贝尔化学奖与物理化学学科发展	291
物理化学 (下册) 习题参考答案	295

第7章 化学动力学基础

Fundamentals of Chemical Kinetics

化学动力学研究化学反应的速率以及反应物浓度、反应温度、压力、介质、催化剂等因素对化学反应速率的影响，其主要内容包括：①从反应总的动力学行为出发，研究化学反应与流动、传质、传热等物理过程相互作用的规律，为化学工程工艺设计提供理论依据；②由基元反应的动力学行为推求总反应的动力学行为；③从微观化学物理过程的动力学行为出发，研究基元化学反应的动力学行为；④在分子水平和量子水平上研究微观化学物理过程的动力学行为。其中①和②属于宏观动力学范畴，采用宏观的研究方法。③是联系微观与宏观的桥梁，采用统计的方法。④完全属于微观动力学范畴，采用量子化学及其他理论化学方法和微观实验研究方法。化学动力学的研究可以为我们提供如下信息。①如何控制反应速率。当我们掌握了反应速率以及各种因素（温度、浓度、压力、介质，分子结构和催化剂等）对反应速率的影响后，就可以主动地选择反应条件，使反应按我们所希望的速率进行，加快或降低反应速率（金属防腐，防止塑料老化，抑制反应中的副反应发生等）。②化学反应在不同层次上的反应机理是什么。所谓反应机理（反应历程）就是一个反应经过什么样的途径或经过哪些中间步骤才转化为最终产物。反应速率及其机理的研究可以帮助我们确定反应速率的控制步骤，从理论上阐明速率方程的微观本质，还有可能从物质的微观特性预测反应的宏观动力学特征。

化学热力学只能预言在给定条件下化学反应发生的可能性，即在给定条件下，化学反应能不能发生？如能发生，可进行到什么程度？即反应能进行到“多远”。而对于如何把这种可能性变为现实，过程进行的速率如何，即化学反应进行得有“多快”的问题，热力学不能做出回答，而这些正是动力学研究的内容。动力学研究的是热力学上可能发生的化学反应，研究这些化学反应进行得有“多快”，因此，不能用那些判别化学反应能否进行、进行到什么程度（“多远”）的热力学量来判别化学反应的速率（“多快”）。例如，在 298.15K、101.325kPa 下，反应：



从热力学角度看，反应（1）进行的趋势比反应（2）大得多。而事实上， $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 在常温常压下混合，数百年也观察不到有化学反应发生，需要在高温或有催化剂存在下才能发生反应。但是只要把 $\text{NO}(\text{g})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 混合，立刻就能生成 $\text{NO}_2(\text{g})$ 。由此可见，热力学仅能告诉我们化学反应的方向和限度，对于如何实现该过程，达到热力学所允许限度的速率有多快，热力学不能给出答案，只有靠化学动力学研究来解答。同时，在动力学研究和实际工作中，有时采用非平衡态操作，可打破热力学平衡，获得超过热力学平衡的产物。

化学动力学是一门正在迅速发展的学科。1850 年，德国化学家 L. F. 威廉米（Ludwig Ferdinand Wilhelmy）测定了蔗糖酸水解反应的速率，并采用微分方程对该化学反应的速率进行定量处理。威廉米还提出一个描述反应速率与反应温度关系的经验关系式，从此，化学反应动力学正式诞生了。此后一百多年中，化学反应动力学取得巨大发展。在威廉米之后，挪威化学家瓦格（Peter Waage）和数学家古德伯格（Cato Maximilian Guldberg）发现了质

量作用定律, 瑞典化学家阿累尼乌斯 (S. Arrhenius, 1903 年诺贝尔化学奖获得者) 提出活化能的概念, 对化学反应速率与反应温度之间的关系作出了合理的、有物理意义的解释 (即现在用的阿累尼乌斯公式及其解释)。这些工作的完成, 基本确定了宏观动力学的结构。进入 20 世纪后, 由于许多新的实验现象的出现、理论及实验研究技术的迅速发展, 化学动力学取得了进一步的发展。从总化学反应的研究深入到基元反应的研究, 又由基元反应的研究深入到态-态反应的研究, 实现了由宏观到微观的过渡, 建立起微观反应动力学。但迄今为止, 已形成的理论尚不够完善, 要定量地说明和解决化学反应的动力学问题, 才仅仅是开始, 还有待于继续不断的努力。

作为基础物理化学的一部分, 本章将首先介绍动力学中的一些基本概念, 简单级数反应的动力学特征, 速率方程的实验测定方法, 温度对化学反应速率的影响及典型的复杂反应。随后介绍化学反应速率的碰撞理论和过渡态理论, 溶液中的反应和光化学反应, 最后对近年发展起来的分子反应动态学作一简介。一些界面反应如气-固催化反应、溶液表面上的反应及胶束催化反应将在第 9 章中介绍。

7.1 基本概念

Basic Concepts

7.1.1 宏观化学反应动力学和微观化学反应动力学

化学反应动力学经过一百多年的发展, 形成了互相补充的两个方面: 宏观化学反应动力学和微观化学反应动力学。

宏观化学反应动力学研究由大量分子组成的反应体系的动力学行为, 研究大量反应物分子进行化学反应时平均的总体的规律。这样的体系处于热平衡状态, 分子的能量分布满足玻尔兹曼 (Boltzmann) 统计规律。即使是对基元反应, 反应速率、速率常数、活化能等宏观动力学参数也是在大量反应物分子和产物分子的总体平均的基础上测量得到的。通过适当假设和一定的推理, 宏观化学反应动力学研究的结果也能在分子水平上为我们提供一些反应过程的信息, 帮助我们推求反应进行的机理。

微观化学反应动力学研究微观状态确定的分子之间发生化学反应时的动力学行为。由于交叉分子束实验和激光技术的发展和运用, 使化学反应动力学研究深入到态-态反应的层次。从一个确定量子状态的反应物分子转变为某一特定量子状态的产物分子就构成一个“态-态”反应。同一种物质分子在一定宏观状态下可以有不同的微观状态, 具有各种不同微观状态的同一种反应物分子在相同反应条件下发生化学反应, 可以生成各种不同微观状态的同一种产物分子, 就构成许多不同的态-态反应。这些态-态反应统计地综合在一起构成基元化学反应, 即基元化学反应是许许多多态-态反应统计平均的结果, 基元化学反应的速率常数就是这许许多多微观反应的微观细致反应速率常数的统计平均值。

7.1.2 化学反应速率的定义及实验测定

7.1.2.1 化学反应速率的定义

对于任一化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 用单位体积反应进度随时间的变化率来表示其反应速率。化学反应速率 r 定义为:

$$r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{\dot{\xi}}{V} \quad (7-1)$$

式中, V 为反应体系的体积; ξ 为化学反应的进度; $\dot{\xi}$ 为反应进度对时间的一阶导数。对于任一反应体系中的任一物质组分 B, 有 $d\xi = \frac{1}{\nu_B} dn_B$, 故反应速率也可表示为:

$$r = \frac{1}{\nu_B V} \frac{dn_B}{dt} \quad (7-2)$$

式中, ν_B 为物质 B 的化学计量系数, 对反应物取负值, 对产物取正值。例如, 对反应



反应速率可表示为:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{aV} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{bV} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{yV} \frac{dn_Y}{dt} = \frac{1}{zV} \frac{dn_Z}{dt} \quad (7-3)$$

如果在反应进行过程中, 体系的总体积不随时间发生变化, 则物质 B 的物质的量的改变 dn_B 与体积 V 之比 dn_B/V 可用物质的量浓度的改变 dc_B 来代替。因此, 化学反应的速率可用物质 B 的浓度随时间的变化率来表示:

$$r = \frac{1}{\nu_B V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (7-4)$$

对于恒容气相化学反应, 也可用物质 B 的分压随时间的变化率来表示化学反应的速率:

$$r_p = \frac{1}{\nu_B} \frac{dp_B}{dt} \quad (7-5)$$

这里要注意的是, 用物质 B 的分压变化来表达的速率 r_p , 与用浓度变化表达的化学反应速率 r_c 的量纲不同, 前者为 [压力 · 时间⁻¹], 后者为 [浓度 · 时间⁻¹], 二者在数值上也不相同, 对低压下的恒温气相反应, 它们之间有如下关系:

$$r_p = \frac{1}{\nu_B} \frac{dp_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d\left(\frac{n_B RT}{V}\right)}{dt} = \frac{RT}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = RT r_c \quad (7-6)$$

值得注意的是, 因为化学反应进度的值与化学反应计量关系式的书写有关, 因此, 在用反应进度表达化学反应速率时, 必须同时标明化学反应的计量关系式。

式 (7-1)~式 (7-3) 是关于化学反应速率的普适性定义, 而式 (7-4)~式 (7-6) 则仅适用于体系体积不发生变化的情况。^①

① 当反应体系体积变化时, 对物质 B 而言, 有 $n_B = c_B V$, 对上式求全微分得

$$dn_B = V dc_B + c_B dV \quad (i)$$

把式 (i) 代入式 (7-1) 得

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B V} \frac{V dc_B + c_B dV}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} + \frac{c_B}{\nu_B V} \frac{dV}{dt} \quad (ii)$$

式 (ii) 中的后一项是对因体积变化引起的浓度变化的校正。对于各物质质量一定的体系而言, 即使体系中不发生化学反应, 体系体积的增大或减少均会引起各物质浓度的变化。如体系体积增大, 则各物质浓度均要减小, 假定物质 B 的物质的量为 n_B , 经 dt 后, 体积增大为 $V + dV$, 则浓度变化为

$$dc_B = \frac{n_B}{V + dV} - \frac{n_B}{V} = -\frac{n_B dV}{V(V + dV)} \approx -\frac{n_B dV}{V^2} = -\frac{c_B dV}{V} \quad (iii)$$

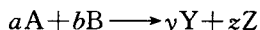
即体积增大引起的物质 B 的浓度变化为 $-c_B dV/V$, 故需要加上 $\frac{c_B}{\nu_B V} \frac{dV}{dt}$ 这一项才能使仅有体积变化而无化学反应时, 由式

(ii) 计算所得的化学反应速率为零, 即

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} + \frac{c_B}{\nu_B V} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \left[-\frac{c_B dV}{V dt} \right] + \frac{c_B}{\nu_B V} \frac{dV}{dt} = 0$$

对于恒容下进行的反应或溶液中溶质间的反应, 一般不考虑体积变化的影响, 但是对某些液相化学反应, 尤其是恒压下进行的气相化学反应, 则需要考虑体积变化的影响。

习惯上也用反应物的消耗速率或产物的生成速率来表示化学反应的速率。例如对反应



反应物 A、B 的消耗速率 r_A 、 r_B 分别定义为：

$$r_A \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dc_A}{dt} \quad r_B \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dc_B}{dt} \quad (7-7)$$

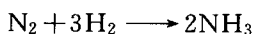
产物 Y、Z 的生成速率 r_Y 、 r_Z 分别定义为：

$$r_Y \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dc_Y}{dt} \quad r_Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dc_Z}{dt} \quad (7-8)$$

用反应物的消耗速率或产物的生成速率表示化学反应的速率时，由于各物质的计量系数可能不同，所表示的反应速率的数值也可能不相同，它们之间有如下关系：

$$\frac{r_A}{a} = \frac{r_B}{b} = \frac{r_Y}{y} = \frac{r_Z}{z} \quad (7-9)$$

式 (7-9) 称为拉瓦锡 (Lavoisier) 定理。例如对反应



有

$$r_{N_2} = -\frac{dc_{N_2}}{dt}, \quad r_{H_2} = -\frac{dc_{H_2}}{dt}, \quad r_{NH_3} = \frac{dc_{NH_3}}{dt}$$

及

$$r_{N_2} = \frac{1}{3}r_{H_2} = \frac{1}{2}r_{NH_3}$$

或

$$-\frac{dc_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{dc_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dc_{NH_3}}{dt}$$

由于产物的生成速率及反应物的消耗速率与化学反应计量关系式的书写形式无关，故在实际生产中使用起来更为直观。比较式 (7-4) 和式 (7-7)、式 (7-8) 可以得出，用反应物消耗速率或产物生成速率表达的反应速率与用反应进度表达的速率之间的关系为：

$$r = \frac{1}{a}r_A = \frac{1}{b}r_B = \frac{1}{y}r_Y = \frac{1}{z}r_Z \quad (7-10)$$

反应物的消耗速率、产物的生成速率和以反应进度表达的反应速率的量纲相同，但其中“摩尔”代表的意义并不相同。对于用反应进度表达的反应速率 r ，其量纲中的“摩尔”表示按所书写的计量关系式进行了 1 摩尔化学反应，而在反应物消耗速率或产物生成速率的量纲中，1“摩尔”表示 1 摩尔反应物或生成物。

7.1.2.2 化学反应速率的实验测定

根据反应速率的定义，要测定某时刻的反应速率，必须测出不同反应时刻产物（或反应物）的浓度，绘出浓度随时间的变化曲线（称为 $c-t$ 曲线或动力学曲线），然后在 t 时刻作曲线的切线，其斜率（或斜率的负值）即为 t 时刻的产物的生成速率（或反应物的消耗速率），如图 7-1 所示。在反应开始 ($t=0$) 时的速率 $\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0}$ 称为反应的初速 r_0 ，反应的初速在化学反应动力学中有时是一个重要的参数。

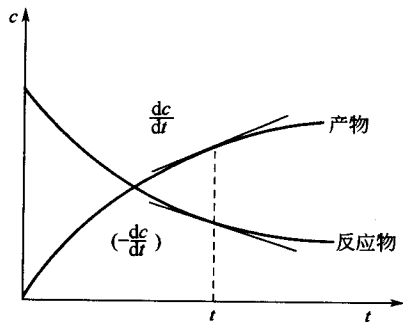


图 7-1 产物（反应物）的浓度-时间图
($c-t$ 图)

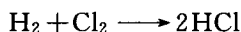
测定反应进行过程中不同时刻产物（或反应物）浓

度一般可用化学方法和物理方法。化学方法是在反应进行的某一时刻取出一部分物质，并设法使反应停止（用骤冷、冲稀、加阻化剂或除去催化剂等方法），然后进行化学分析，可以获得不同时刻某物质的浓度数据。这种方法的优点是可以直接获得物质的浓度数据，但实验操作繁杂，并且不能进行连续测定。物理方法是监测反应进行过程中与某物质浓度有关（最好是线性相关）的物理量如压力、体积、旋光度、折射率、吸收光谱、电导、电动势、介电常数、黏度、热导率等。通过这些物理量的变化间接获得浓度变化的信息。由于这些物理量可以用物理设备随时直接测定，不需要将反应停下来，可以连续测定，因而在动力学研究中广泛使用物理方法来测定产物（或反应物）浓度。

7.1.3 基元反应和复杂反应

7.1.3.1 基元反应与复杂反应

化学反应计量式只能告诉我们反应的始态和终态体系的化学组成及参与反应的各物质数量变化的计量关系，并不能代表反应的真实历程。对于动力学的研究目的而言，仅仅知道化学反应计量式是不够的。例如，HCl 气相合成反应，化学计量关系式为

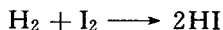


但它并不表示一个氢分子和一个氯分子在碰撞中相互作用直接生成两个 HCl 分子，只是表示反应的总结果。实验证实反应由下面几步构成

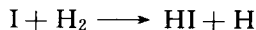
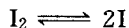
- (1) $\text{Cl}_2 + \text{M} \longrightarrow 2\text{Cl} + \text{M}$
- (2) $\text{Cl} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}$
- (3) $\text{H} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$
- (4) $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$

式中，M 指反应器壁或其他惰性物质分子，它不参与化学反应，只起传能作用。

如果一个化学反应在进行时，反应物分子之间发生相互作用一步生成了产物分子，其间不经过任何中间步骤，则该化学反应就称为基元反应（elementary reaction）。反应（1）~（4）都是基元反应，而反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ 则由一系列基元反应组成，这种反应称为总（包）反应（overall reaction）或复杂反应（composite reaction）。一个复杂反应要经历若干个基元反应才能完成，这些基元反应代表了反应经过的途径，称为反应机理或反应历程（reaction mechanism）。反应（1）~（4）代表了 H_2 与 Cl_2 反应的历程。如果发生一个化学反应时检测不到中间产物，也不需要引入其他任何假设就可解释其动力学行为，则可初步认为该反应为基元反应。然而，随着研究方法的进步和认识的进一步深化，以前认为是“基元反应”的反应，也可能是按多个真正的基元步骤完成的。例如反应



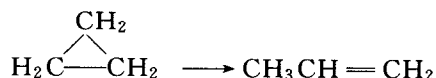
很长一段时间内被认为是基元反应，但近期的研究发现，它是由如下基元反应构成的。



7.1.3.2 反应分子数

在基元反应中，直接参加反应的反应物的粒子（包括原子、分子、自由基或离子）的数目称为反应分子数（molecularity）。

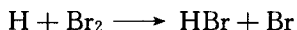
例如，一般认为环丙烷异构化为丙烯的反应



为基元反应，在该反应中，只有一个反应物粒子——环丙烷分子参与反应，故该反应的反应

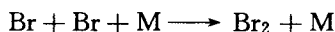
分子数为 1, 该反应称为单分子反应。

又如在基元反应



中, 有两个反应物粒子——氢原子和溴分子参加了反应, 故该反应的分子数为 2, 该反应称为双分子反应。

再如在基元反应

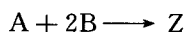


中, 有三个反应物粒子参与了反应, 其中 M 为只起传能作用的其他惰性分子或反应器壁, 故该反应的反应分子数为 3, 该反应称为三分子反应。

目前尚未发现四个或四个以上的反应物分子直接发生反应生成产物的化学反应, 因为四个或四个以上分子同时发生碰撞并发生化学反应的概率是很小的。

7.1.3.3 基元反应的质量作用定律

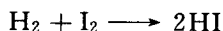
19 世纪后半叶, 挪威化学家瓦格 (Peter Waage) 和数学家古德伯格 (Cato Maximilian Guldberg) 在总结大量实验数据的基础上, 提出了质量作用定律 (law of mass action)。质量作用定律指出, 基元化学反应的速率正比于各反应物的浓度以其计量系数为指数的幂的乘积。例如, 对于基元反应



根据质量作用定律, 其反应速率为

$$r = kc_{\text{A}}c_{\text{B}}^2$$

质量作用定律只适用于基元反应, 对于复杂反应, 不能直接由质量作用定律给出其速率方程。要注意的是, 对于真正的基元反应, 其反应速率满足质量作用定律, 反过来, 速率方程形式上满足质量作用定律的化学反应并不一定是基元化学反应。有些化学反应, 尽管它是由多个基元反应组成的, 但实验测定的反应速率恰好与反应计量式中各反应物浓度以其计量系数为指数的幂乘积成正比, 例如复杂反应



虽其反应速率经实验测定为

$$r = kc_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2}$$

然而, 我们不能仅由此就说 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ 是基元反应。

7.1.4 反应速率方程

表示化学反应速率与各物质浓度之间关系, 或者浓度与时间关系的方程式称为化学反应的速率方程式 (rate equation), 通常也称为动力学方程。速率方程可以表达为微分式或积分式, 其具体表达形式随不同的化学反应而异。基元反应的速率方程可根据质量作用定律直接写出, 具有简单的幂函数形式。对于复杂反应其速率方程必须由实验来确定。

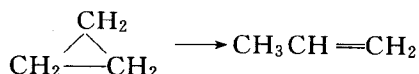
7.1.4.1 反应级数

以计量式为 $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow z\text{Z}$ 的化学反应为例, 实验测得其速率方程为

$$r = kc_{\text{A}}^{\alpha}c_{\text{B}}^{\beta} \quad (7-11)$$

其中 α 、 β 、 k 均为与浓度和时间无关的参数。 α 为该化学反应对物质 A 的分级数, β 为对物质 B 的分级数。 α 与 β 之和 n ($n = \alpha + \beta$) 为反应的总级数 (total order of the reaction)。 α 、 β 及 n 都是通过实验测定而获得的量, 它们可以是整数或分数, 甚至可以为负数。它表示各物质浓度对反应速率的影响程度。

当 $n=1$ 时, 反应为一级反应, 如反应



实验发现其速率方程为

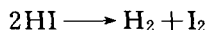
$$r = k \left[\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]$$

因此, 该反应为一级反应。

当 $n = 2$ 时, 反应为二级反应。二级反应的速率方程式有如下两种, 即

$$r = kc_A^2 \text{ 和 } r = kc_A c_B$$

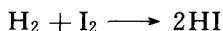
例如反应



实验发现其速率方程为:

$$r = kc_{\text{HI}}^2$$

而对其逆反应



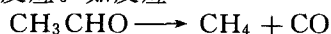
实验发现其速率方程为:

$$r = kc_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$

故这两个反应均是二级反应。

若一个化学反应的速率表达式中, 物质 B 的浓度的幂指数正好等于该物质在化学计量式中的计量系数, 则称该反应满足范特霍夫 (Van't Hoff) 定律。如上面列举的一级反应和二级反应都满足范特霍夫定律。通常, 物质 B 浓度的幂指数与物质 B 的化学计量系数并不一定相等。

实验上也观察到了分数级的反应。如反应



实验发现其速率方程为:

$$r = kc_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2}$$

因此, 该反应为 $3/2$ 级反应。

应当注意的是, 反应分子数与反应级数是两个不同的概念。反应分子数是根据化学反应进行的实际机理确定的, 数值上等于基元反应中反应物计量系数的总和, 这是一个微观意义上的概念, 只能用于基元反应。而反应级数是反应速率与反应物浓度之间关系式中的实验参数, 是一个宏观物理量, 既适用于基元反应, 也适用于复杂反应。对于基元反应, 反应分子数与反应级数的数值一般情况下是相同的。

也有一些化学反应, 其速率方程不能用式 (7-11) 的形式表达, 我们无法对它们使用化学反应级数这个概念。例如苯酯基甘氨酸-L-色氨酸 (A) 被胰凝乳蛋白酶 (E) 催化水解生成苯酯基甘氨酸和 L-色氨酸的反应, 实验测得其速率方程为

$$r = \frac{k_{\text{CECA}}}{K_m + c_A} = \frac{k'c_A}{K_m + c_A}$$

式中, c_A 为反应物 (在此也称为底物) 的浓度; k' 、 K_m 为常数。许多通过复杂机理进行的反应均不能使用反应级数这个概念。

7.1.4.2 反应速率常数 (rate constant of the reaction)

式 (7-11) 中的比例系数 k 称为反应速率常数 (或反应比速)。它在数值上等于各物质浓度为单位值时的反应速率。速率常数与反应温度、反应介质 (溶剂)、催化剂等有关, 甚至有时与反应容器的器壁性质有关。速率常数 k 是化学动力学中一个重要的物理量, k 的大小直接反映了速率的快慢, 体现了反应体系的速率特征。

反应速率常数 k 的量纲与反应的级数有关。对于一级反应, 其速率常数 k 的量纲为 $[\text{时间}^{-1}]$, 二级反应速率常数的量纲为 $[\text{浓度}^{-1} \cdot \text{时间}^{-1}]$ 。对于某一反应, 从 k 的量纲可推知反应的级数。

如果一个化学反应的速率可用式 (7-11) 的形式表达, 则该反应各反应物的消耗速率及各产物的生成速率也可用相应的形式表达。如对于反应