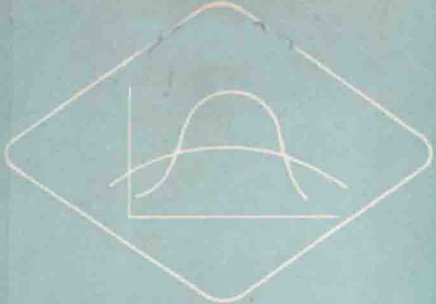


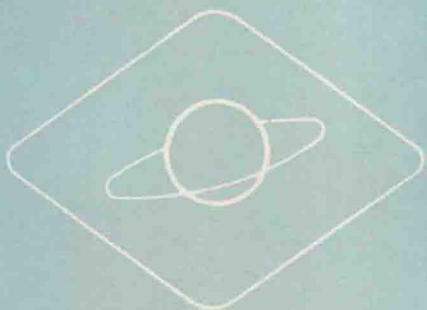


物理化学原理浅释



下 册

曾 石 虞 编著



中国人民解放军国防科学技术大学



目 录

第十二章	化学动力学	1
第十三章	分子的电学性质和结构	43
第十四章	晶 体	77
第十五章	表面现象	93
第十六章	胶 体	116
第十七章	量子论的起源及其应用	145
第十八章	原子光谱及原子电子层结构	162
第十九章	量子力学的基本公式	190

第十二章 化学动力学

化学反应的瞬时速度

取一个系统作热力学研究时，从化学的观点出发，所注意的是：该系统是否可由一个状态自动地变化到另一个状态，状态改变后，系统的热力学性质有若何的改变，以及这些改变可用何种方法加以确定。至于这样的过程何时可以完成，完全由热力学原理是没法可以推测的。氢气和氧气化合成水，从热力学的性质来看，是一个自动过程，然而在室温下很长的时间内，我们却几乎觉察不出有任何的变化。如果将温度升高到 700°C ，这两种气体即很快反应而形成爆炸。要说明这化学反应的由慢变快，乃是化学动力学的任务。由此即可看出，化学动力学所最先要研究的就是化学变化在时间上的历程及影响这历程的因素。

和对任何一个自然界的变化的变化一样，对一个化学过程在时间上的历程方面，我们所要知道的是这变化的长时规律和这变化的瞬时规律。变化的长时规律能够说明这过程在给定的长时间内已进行到了怎样的程度，变化的瞬时规律能够说明在无穷微小的时间内这过程是怎样在进行。不管什么过程，只要我们能够找到这两种规律，我们就基本上掌握了这过程。这两种规律是有密切联系的。如果我们求到一个过程的长时规律，就很容易求出其瞬时规律；反之，如果能正确知道其瞬时规律，也可以求出其长时规律。为便于说明，我们举一个天体力学中的例子。刻卜勒根据长时的观测得出了和他的名字相联系着的行星运动第三定律。这定律指出：任何行星绕日运行的周期的平方和该行星距日平均距离的立方成正比。根据这个时间上历程的长时规律，如能推出行星和太阳在任何时刻相互作用的定律，这必有助于人类对天体运动的了解并且可因之对宇宙结构的轮廓获得基本的认识。根据这个定律和天体作环行运动时离心力必等于向心力的道理，牛顿发现了物体取距离的平方成反比例而互相吸引的万有引力法则。

如果一个过程在时间方面的长时规律能表达为精确的数学式，则从这数学式来求瞬时规律是很容易的，这只要就这数学式对时间求微分即可达到目的。但是，一个化学反应常因其变化机理的复杂，其长时规律不易表达成为一个简明的数学式，如是在这情况下，就需要我们能够用正确的推想来臆测这反应的瞬时规律，由这瞬时规律再来推算正确的长时规律。为说明计，我们也从力学中取一个例子。如果我们要知道物体墜落的总规律，可以仿效伽利略取一个斜放而有槽的光板，让小球在这板的槽中滚下，当小球到达板底，即以那时刻的瞬时速度向前进行。由这瞬时速度和时间成关系的规律，很容易求出物体墜落的距离和时间的平方成比例的总规律。伽利略采用灵巧的实验方法求出了落体的瞬时速度，但化学反应的瞬时速度却不容易在实验方面用这样的方法加以准确地测

定。这是由于化学变化不断在进行，我们不容易在任何时刻都使其速度能够保持一个在这时刻所具有的瞬时速度。在这样的形势下，我们对一个化学反应的瞬时规律，只可根据这反应所已显示出的特性，运用精当的审度加以推想而确定。由于所推测的瞬时规律仅着眼于无穷短的一段时间，因之所列出的数学式总是包括微量时间的微分方程。有了这样的微分方程，我们可以求解，解出的结果如果能符合实验的结果，这解就是这化学反应在时间方面的长时规律。不仅在化学动力学领域内的重要问题是列出正确的微分方程而求解，在研究其它自然界的过程所遇到的问题也有相似的任务和要求。

说明化学反应的瞬时规律的，是包括化学反应瞬时速度的微分方程，因此我们应当正确地规定出化学反应的瞬时速度。一般来说，化学反应的速度可以用单位体积，单位时间内反应物模数的减少或生成物模数的增加来表示。例如对在体积为 V 的盛器内进行的反应 $A \rightarrow B$ ，反应速度 W ：

$$W = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$$

或

$$W = \frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt}$$

对于恒容下的反应系统：

$$W = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$$

$$= -\frac{d\left(\frac{N_A}{V}\right)}{dt}$$

$$= -\frac{d[A]}{dt}$$

或

$$W = \frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt}$$

$$= \frac{d\left(\frac{N_B}{V}\right)}{dt}$$

$$= \frac{d[B]}{dt}$$

式中 $[A]$ 和 $[B]$ 分别为 A 和 B 的模浓度，这就是说，对于恒容下的反应系统，化学反应的瞬时速度可以用无穷短时间 dt 除这反应物或生成物相应的浓度的微量变化的商数来表示。所以反应速度 v 的单位是模/升·时间，时间的单位可视具体情况采用秒、分、小时或其它等。

对一个一般的单相反应：



在一定的温度下， N_A 模的 A 和 N_B 模的 B 相互作用的各物质浓度改变的速度即分别为：

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$$

或

$$-\frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt}$$

同样，如果我们考虑 A 和 B 相互作用后形成 C 和 D ，如是关于 C 和 D 形成的瞬时速度亦有：

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_C}{dt}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_D}{dt}$$

这四种物质所表示的反应瞬时速度并不相等，但由于(12.1)式所表示的反应式可以肯定

$$-dN_A : -dN_B : dN_C : dN_D = \alpha : \beta : \gamma : \delta$$

因之即得

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} \quad (12.2)$$

既然各物质的瞬时反应速度存在固定的关系，每一个反应的瞬时规律和长时规律都只包含时间为独立变量及另一物质的浓度作为应变量，而这些应变量既然有固定的关系，所以取任意一个物质所得出的规律必定在加以比例方面的改变可以适用于他物质的变化历程。这就是说，这一反应也只具有统一的反应规律。

在(12.2)式中，令 $\alpha=1$ ， $\beta=2$ ， $\gamma=3$ ，这就表示 A 浓度的减少比之 B 浓度的减少少了一倍，而 C 浓度的增加又大过 A 浓度的减少至两倍。

质量作用定律与基元反应

化学反应速度与反应物浓度的关系的研究，是在温度不变的条件下进行的。为研究的简单计，我们可以设想所研究的反应乃只向一边进行的完全反应(或称不可逆反应)。虽则从严格的理论上讲，任何反应都是可以取正反两个方向进行的可逆反应，然而有些反应，其平衡常数偏在一面很多，这些反应可以看待为一个完全反应。我们初步的讨论就可以只限于这类的反应。

反应物浓度对反应速度的影响总结为质量作用定律。这个定律指出：化学反应的速度与反应物的浓度成正比的关系。按照这个定律，对于由(12.1)式所代表的单相反应



其以反应物 A 所表示的反应速度

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (12.3)$$

式内的比例常数 k 即名为反应速度常数或反应率。这比例常数的数值决定于反应物的性质，这常数就是当 A 和 B 的浓度均是单位值时由 A 的浓度变化所表现的瞬时速度。式内

的 α 和 β 分别称为对 A 和 B 而言的级数, 而 $\alpha + \beta$ 所代表的数值即称为这个反应的级数, 例如 $\alpha + \beta$ 等于 1, 2, 3 等数值时, 这反应即分别称为一、二、三级反应。

今设想有下列的二级反应



A 变化的速度由下列微分方程所代表

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

式内的 k 乃速度常数, 即当 A 和 B 的浓度为单位值时单位时间内 A 浓度的减少。时间若以秒为单位, 从量纲来看, k 的量纲即为 $[\text{浓度}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}]$ 。由于浓度可用不同的单位, 因之同一反应的速度常数可取具不同的数值。设这一反应当 A 和 B 的浓度为每升为一模时, A 浓度的降低为 10^{-4} [模/升], 这 k 的数值即为 10^{-4} [升·模⁻¹·秒⁻¹]。如果浓度改用每立方厘米的模数, 于是这速度常数 k' 即由下式所给定:

$$\frac{1}{1000} \cdot 10^{-4} = k' \left[\frac{1}{1000} \right] \left[\frac{1}{1000} \right]$$

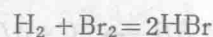
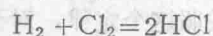
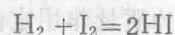
或

$$\frac{1}{1000} k = k' \left[\frac{1}{1000} \right] \left[\frac{1}{1000} \right]$$

由此, k' 的值即为 k 的 1000 倍, 因之 k' 即为 10^{-1} [cm³·模⁻¹·秒⁻¹] 如果浓度用每立方厘米的分子数, 这速度常数的数量级即为 10^{-24} [cm³·分子⁻¹·秒⁻¹]。浓度变小, 反应速度必然降低。一级反应的速度常数, 其量纲和浓度无关; 三级反应的速度常数, 其量纲即为 [升²·模⁻²·秒⁻¹]。在浓度用不同的单位时, 其数值的改变可依所举的例来类推。

已经知道, (12.1) 式和 (12.3) 式的关系只适用于“基元反应”。所谓基元反应就是反应物分子在碰撞中一步直接转化为生成物分子的反应。绝大多数的化学反应都比较复杂, 反应物分子要经过若干步即若干个基元反应才能转化为生成物分子, 所以是非基元反应。一个反应从反应物分子到生成物分子所要经历的那些基元反应, 可以代表该反应进行的途径。这些基元反应所代表的反应途径一般称为反应机理或反应历程。对任何一个反应来说, 如果弄清了它每一步的基元反应, 则整个反应的机理也就清楚了。

由于通常使用的反应式并不代表反应的基元反应, 只是反映反应物与生成物之间的化学计量关系, 所以 (12.3) 式中的 α 和 β 之值不能直接从化学计量方程中反应物前面的系数来确定。例如由下面三个极为相似的化学计量方程所代表的三个反应:



它们的反应速度与反应物浓度之间的关系依次可以用下面三个速度方程表示为:

$$W = \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

$$W = \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2 [\text{H}_2] [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$W = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_3 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_3' [\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

H_2 和 I_2 的化合是个二级反应，而 H_2 和 Cl_2 的化合是 1.5 级反应对 H_2 和 Br_2 的化合来说，就谈不上反应级数，只定出其速度方程用以表示其关系就是了。

鉴于上面所讲的情况，最好将 (12.1) 式所代表的化学反应的质量作用表达式写成：

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n \quad (12.4)$$

这就清楚表明，(12.4) 式中 A 和 B 浓度的指数 m 和 n 同 (12.1) 式中 A 和 B 前面的系数 α 和 β 并无直接联系。(12.4) 式中的 m 和 n 是通过有关实验定出的。

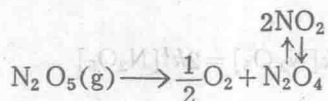
一般来说，反应的级数通常是简单整数，例如一级、二级、三级、也有些反应的级数不是整数或者是零，即反应速度与反应物浓度无关。当然，并非所有的反应都可以用级数来表示其反应速度与反应物浓度的关系。

从基元反应来看，反应时总要有分子间的碰撞，碰撞时参加反应的分子数也是一个化学反应的特征，因此化学反应也可以分为单分子、双分子及三分子反应。常见的是单分子反应和双分子反应，三分子反应已不多见，四分子反应几乎不可能了。就这种微观的反应分类观点而言，单分子反应就是一级反应，双分子反应就是二级反应，三分子反应就是三级反应；但反之并不成立。

反应级数是宏观的分类法，应用于实验的速度方程，反应分子数是微观的分类法，应用于理论上的反应机理。当反应级数和化学计量方程中，反应物的分子数不一致时，这个反应肯定是复杂反应，这就对反应机理的研究提供了启示，但反应级数和化学计量方程中反应物的分子数一致时，这个反应不一定就简单，也可能具有复杂的反应机理。

一 级 反 应

一级反应的速度和反应物的浓度成正比。 N_2O_5 在常温下可以气化而分解，也可以溶于惰性溶剂中（如 CCl_4 ）使其分解，其分解的总反应可用下式代表：



在气相分解所形成的 N_2O_4 和 NO_2 立刻形成平衡。在溶剂中分解时 N_2O_4 及 NO_2 均溶解于溶剂内而仅放出氧气，由氧气放出的量可以推测溶液中 N_2O_5 的浓度。这分解是一个一级反应在以 C 代表 N_2O_5 任何时刻的浓度。这反应的速度即为：

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C$$

或

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

这反应的速度常数的量纲和浓度无关。这也就是说如果将这气体放在容积固定的容器内来研究 N_2O_5 分压的改变, 如果取相同的时间单位所得到的速度常数应和测定其浓度改变所求得的速度常数有相同的数值。由于上式可写成:

$$-\frac{dC}{Cdt} = k$$

这 k 所表示的即单位时间反应物所变化了的一个分数。如果令 C_0 代表反应物开始 ($t=0$ 时) 的浓度, 则即得

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (12.5a)$$

由于这式可写成

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (12.5b)$$

当 $C = \frac{1}{2} C_0$, 即反应物有一半的物质都变化了, 将这个过程所经历的时间特别用 $t_{\frac{1}{2}}$ 代表而且称这段的时程为这反应的半寿期, 如是即得

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303 \times 0.301}{k} = \frac{0.693}{k}$$

这半寿期是和反应物开始的浓度无关。如果这个反应在气相发生时不着眼于测定 N_2O_5 分压的改变而仅注意 O_2 浓度的增加, 如是令 O_2 的浓度为 x 即有

$$\frac{dx}{dt} = k' [C_0 - 2x]$$

积分后即得

$$x = \frac{C_0}{2} [1 - e^{-2k't}] \quad (12.6)$$

由于(12.2)式乃有

$$-\frac{d(N_2O_5)}{dt} = -\frac{dC}{dt} = 2 \frac{dx}{dt}$$

这就是说

$$k[N_2O_5] = 2k'[N_2O_5]$$

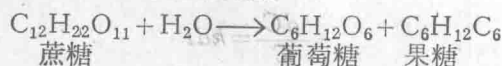
因此乃得

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

如是(12.6)式也可写成

$$x = \frac{C_0}{2} [1 - e^{-kt}]$$

放射性物质的蜕变是常见的一种一级反应, 此外蔗糖在酸溶液中的转化全是双分子反应, 但这反应的速度可适用一级反应的规律。



蔗糖是右旋糖，完全转化后所构成的单糖混合物是左旋的溶液。以右旋角为正值，以左旋角为负值，以 α_0 , α 及 α_∞ 分别代表时间为 $t=0$, $t=t$, 及 $t=\infty$ (即反应全部结束) 偏极光平面所旋转的角度，如是 $\alpha_0 - \alpha_\infty$ 即和蔗糖的开始浓度成正比例，而 $\alpha - \alpha_\infty$ 即和蔗糖在 $t=t$ 时的浓度成正比例，由(12.5b)式乃得

$$t = \frac{2.303}{k} \ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} \right)$$

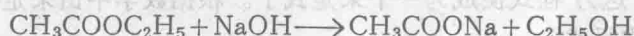
这个反应是双分子反应，依质量作用定律应有

$$-\frac{d[C_{12}H_{22}O_{11}]}{dt} = k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O]$$

因为在水溶液中水的浓度几乎不变，蔗糖变化的速度仅和蔗糖的浓度成比例所以成为一个一级反应。

二 级 反 应

在二级反应中最常见的一个例子即是有机酸酯的皂化作用。以强碱作用于乙酸乙酯即得下列的反应：



以 C 代表乙酸乙酯任何时刻的浓度，而 $NaOH$ 的浓度自始即等于乙酸乙酯的浓度则有

$$-\frac{dC}{dt} = k[CH_3COOC_2H_5][NaOH]$$

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

若以 C_0 代表反应物最初浓度，上式积分后即成为

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{C_0 - C}{C_0 C} \right)$$

以 x 代表反应物所已变化了的浓度，如是 $x = C_0 - C$ ，此式乃成为

$$t = \frac{1}{k} \frac{x}{C_0(C_0 - x)} \quad (12.7)$$

当 $C = \frac{C_0}{2} = x$ ，则得半寿期

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kC_0}$$

将这式和表示一级反应的半寿期的关系式相比较，即见二级反应的半寿期和反应物的最初浓度成反比。最初的浓度愈大，反应即愈快，因之将原始浓度消耗至一半所需要的时间也就愈短了。

如果在这样一个二级反应中，反应物的最初浓度各不相等如是在任何时间 t ，这两反应的浓度也不会相等，以 C_A 及 C_B 分别代表这两种反应物的最初浓度，以 x 代表这两种反应物所已消耗的浓度，如是乙酸乙酯因反应而消耗的瞬时速度即为：

$$\frac{-d[C_A - x]}{dt} = k[C_A - x][C_B - x]$$

由此即得:

$$\frac{dx}{dt} = k[C_A - x][C_B - x]$$

将这方程式写成

$$\frac{dx}{(C_A - x)(C_B - x)} = \frac{1}{(C_B - C_A)} \left(\frac{1}{C_A - x} - \frac{1}{C_B - x} \right) dx = k dt$$

取 $t=0$ 到 $t=t$ 的积分则得:

$$k = \frac{1}{t(C_B - C_A)} \ln \frac{C_A(C_B - x)}{C_B(C_A - x)} \quad (12.8)$$

在这式中如果 $C_B \gg x$, 则 $C_B - x \approx C_B$ 将 $C_A - x$ 以 C 代替令 C_A 为 C_0 , 这式即取得和 (12.5) 式相似的形状, 一个二级反应即变为一个一级反应了。但是将 (12.8) 式和 (12.7) 式相比较可以看出同一表示二级反应的方程式形式上很不相同。如果在 (12.8) 式中令 $C_B = C_A$, 这方程式便成为一个未定式了。根据数学中由未定式求值的洛必达法则, 可将 (12.7) 式写成:

$$kt = \frac{\ln C_A [C_B - x] - \ln C_B [C_A - x]}{C_B - C_A}$$

将 C_B 看作变数, 取上式的分子和分母分别对 C_B 求微分即得

$$kt = \frac{1}{C_B - x} - \frac{1}{C_B}$$

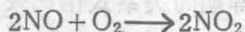
在这式内令 $C_B = C_A = C_0$, 如是乃得

$$kt = \frac{x}{C_0(C_0 - x)}$$

这就是 (12.7) 式。自然界的规律都有其一致性, 从这推衍也可以看出。

高级反应

反应的级数高于二级并不常见。这是由于化学的反应总需要有相对应的分子相碰撞。一个反应的产生如果需要三个或多于这数目而又相适应的分子于有同一顷刻相碰撞, 这种机率是很少的, 所以高级反应也很少。如果一个反应从化学性质来看是需要很多分子参加才可实现, 这样的过程常可设想这作用是由很多较简单的反应机构连串累积而成。在高级反应中的三级反应可举出下列的例子:



如以 x 代表 O_2 的浓度, 这 O_2 浓度的变化在 NO_2 及 O_2 的浓度均为 C_0 时则有

$$\frac{-d[C_0 - x]}{dt} = k[C_0 - x]^2$$

将上式积分后即得

$$k = \frac{x(2C_0 - x)}{t(C_0 - x)C_0^2} \quad (12.9)$$

若 $x = \frac{1}{2}C_0$ ，则得

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2kC_0^2}$$

反应级数的确定

一个化学反应的级数，既不能根据该反应的化学计量方程中的系数来确定，在反应机理没有弄清楚时也不能随意臆断，只有根据实验和对实验数据一定方法的处理才能得到正确的结果。这些方法通常是：

(甲) 数值法 将实验数据代入各个级数的速度方程积分式例如(12.5)、(12.7)、(12.8)及(12.9)式中，算出一系列 k 值。如果根据某个级数的速度方程求出的 k 值表现出常数的性质，则该方程的级数就是该反应的级数。如果以相应的实验数据代入各个级数的速度方程求出的 k 值都不表现为常数，则该反应就可能是很复杂的反应。数值法的缺点是不够灵敏，例如不易区分 2 级和 1.5 级反应。

(乙) 作图法 根据实验数据，以浓度 C 的函数为纵标，时间 t 为横标作成曲线。如果取 $\ln C$ 为纵标，时间 t 为横标作成的图是一条直线，则符合(12.5)式所表示的浓度和时间的关系，这就说明该反应是一级反应；如果取 $\frac{1}{C}$ 为纵标，时间 t 为横标作成的图是一条直线，则该反应是二级反应。

以上两种方法都是以速度方程的积分式为依据并采用尝试的方法来 确定反应级数的，所以又都可以称为积分法或尝试法。

(丙) 半寿期法 对一级、二级、三级反应来说，只要各反应物的最初浓度 C_0 相等，则半寿期 $t_{\frac{1}{2}}$ 与 C_0 的关系可以一般地表示为：

$$t_{\frac{1}{2}} = kC_0^{1-n} \quad (12.10)$$

式中 n 为反应级数， k 为常数，其值决定于反应的级数。

由(12.10)式得

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log k + (1-n) \log C_0$$

用若干不同的最初浓度 C_0 作实验，得到一系列的 $t_{\frac{1}{2}}$ ，然后将 $\log t_{\frac{1}{2}}$ 为纵标， $\log C_0$ 为横标作图，该直线的

$$\text{斜率} = 1 - n$$

于是

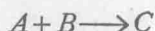
$$n = 1 - \text{斜率}$$

所以从图上定出斜率与截矩，即可确定反应的级数 n 和速度常数

(丁) 改变比率法 对发生在不同反应物之间的化学反应，要 确定 该 反应的级数时，可以只改变其中一反应物的浓度，而将其余反应物的浓度保持不变，观测该反应在

不太长的时间与这物质的浓度取怎样的级数而进行。然后改变另一反应物的浓度定出这级数。待分别将各反应物的浓度与反应速度的级数都确定后，对各物质而言的级数之和即为该反应的级数。

例如有下列反应



以 C 代表物质 C 的浓度其速度方程的微分式可表示为：

$$\frac{dC}{dt} = k[A]^m[B]^n$$

保持 B 的浓度不变，将 A 的浓度相差一倍，就可以通过实验得出速度 $\Delta C/\Delta t$ 的改变，从而确定 m ，因为

$$\frac{\left(\frac{\Delta C}{\Delta t}\right)_2}{\left(\frac{\Delta C}{\Delta t}\right)_1} = \frac{k[A]^m \cdot 2^m[B]^n}{k[A]^m \cdot [B]^n} = 2^m \quad (12.11)$$

式中下标 1 和 2 分别表示 A 的浓度相差一倍的情况。由 $\left(\frac{\Delta C}{\Delta t}\right)_1$ 和 $\left(\frac{\Delta C}{\Delta t}\right)_2$ 的实验结果，借 (12.11) 式即可求出 m 。使用类似的方法可求出 n 。反应的级数即为 $m+n$ 。

这个方法是用平均速度来代替瞬时速度的，这只有在反应速度很慢或者反应时间较短时才允许，否则将产生较大的误差。

(戊) 微分法 这个由范特荷夫提出的方法是以确定浓度——时间曲线的斜率来定瞬时速度为基础的。如果化学反应的速度与反应物浓度的关系可以表示如下式：

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

式中 C 为反应物的浓度， n 为反应级数， k 为速度常数， t 为时间。取对数：

$$\log\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \log k + n \log C$$

显然，通过实验测得了在不同浓度时的速度，则速度的对数与浓度的对数的图形将为一 直线，该直线的斜率则是反应级数。

该级数可按下列两种方式来确定。一种方法是用反应物不同的最初浓度进行实验，测出在不同最初浓度时的速度。图 12.1(a) 所示为不同实验中反应物浓度对时间所作的图，以及每次反应开始时所作的切线；由此得到各次实验的最初速度，图 12.1(b) 所示为这些最初速度的对数对相应的最初浓度的对数所作的图。斜率即为反应级数 n 。这样得到的级数可称为对浓度的级数或真级数，可以用符号 n_c 表示之。

另一种方法是只考虑单一的一次实验，测定在不同时间反应物的浓度，然后作图，从曲线的斜率得到各 $-\frac{dC}{dt}$ (图 12.2(a))，以 $\log\left(-\frac{dC}{dt}\right)$ 对 $\log C$ 作图，所得直线的斜率即为反应级数 n (图 12.2(b))。因为现在时间在变化，所以这种级数可称为对时间的级数，可以用符号 n_t 表示之。

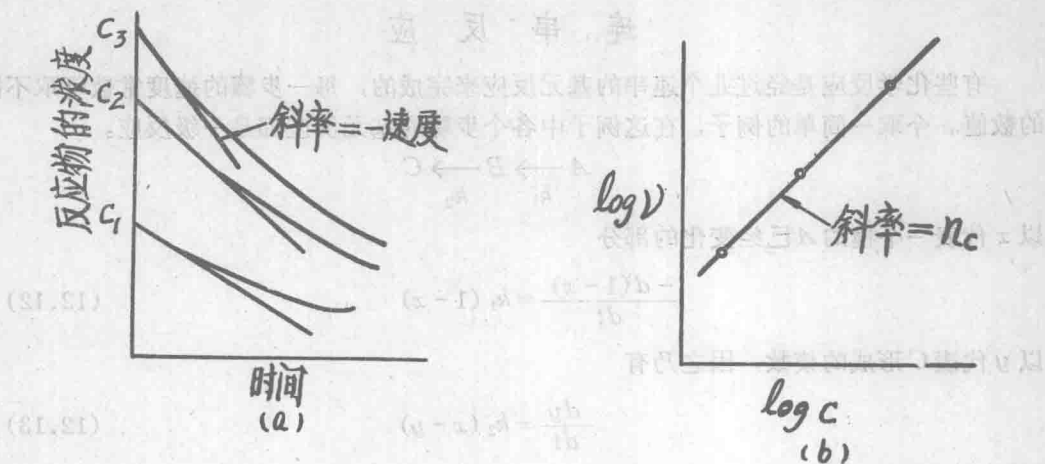


图 12.1

- (a) 是在不同的最初浓度下，浓度对时间的图
(b) 是不同浓度时 $C \sim t$ 曲线的斜率的对数对相应的浓度对数的图。

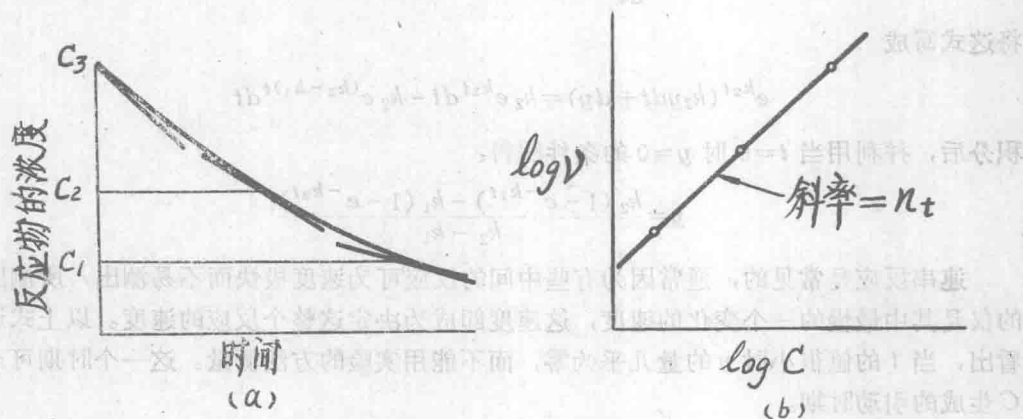


图 12.2

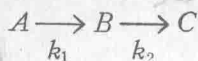
- (a) 所示为单一的一次实验结果，斜率为各反应物浓度下的。
(b) 是速度对浓度的双对数图。

用上述两种方法所得到的级数可能相同，也可能不相同。如果 $n_c \approx n_t$ ，则表示反应产物对反应速度有影响或者有副反应存在。例如对乙醛热分解的研究，得出该反应的 $n_c = 3/2$ ，而 $n_t = 2$ 。 n_c 小于 n_t 的事实表示：反应进行时，速度降低得比根据 n_c 预计的快。这就暗示出反应中某些中间物可能起了阻化作用。相反，如果 n_c 大于 n_t ，速度随时间的降低没有预计的快。这就暗示出反应产物可能引起了某种活化；这种效应可以认为是自催化现象。因此可以采取这两种方法为揭示反应机理提供线索。

微分法的缺点是：准确地定出斜率是有一些实际困难的，但结果却比较可靠。

连串反应

有些化学反应是经过几个连串的基元反应来完成的，每一步骤的速度常数可取不同的数值。今取一简单的例子，在这例子中各个步骤的基元反应都是一级反应。



以 x 代表一个模的 A 已经变化的部分

$$\frac{-d(1-x)}{dt} = k_1(1-x) \quad (12.12)$$

以 y 代表 C 形成的模数，因之乃有

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x-y) \quad (12.13)$$

取 (12.12) 的积分即得：

$$1-x = e^{-k_1 t}$$

以这式代入 (12.13) 式

$$\frac{dy}{dt} = k_2(1 - e^{-k_1 t} - y) \quad (12.14)$$

将这式写成

$$e^{k_2 t}(k_2 y dt + dy) = k_2 e^{k_2 t} dt - k_2 e^{(k_2 - k_1)t} dt$$

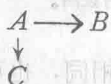
积分后，并利用当 $t=0$ 时 $y=0$ 的条件即得：

$$y = \frac{k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1}$$

连串反应是常见的，通常因为有些中间的反应可为速度极快而不易测出，所测出来的仅是其中最慢的一个变化的速度，这速度即成为决定这整个反应的速度。以上式还可看出，当 t 的值很小时 y 的量几乎为零，而不能用实验的方法测量。这一个时期可名为 C 生成的引动时期。

平行反应

一物质的变化同时取两个不同的方向例如：



如果

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]^a$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]^\beta$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^a + k_2[A]^\beta$$

如是 $\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2} [A]^{a-\beta}$

为简单计如果假想 $\alpha = \beta$ 如是

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2) [A]^a \quad (12.15)$$

因此

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

由于 $t=0$ $[B]=0$ 及 $[C]=0$, 乃得

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (12.16)$$

如果 $\alpha = \beta = 1$, 则由(12.15)式

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

由于 $[B] + [C] = [A]_0 - [A]$ 从(12.16)式乃得

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

$$[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

在平行反应中, 起主导作用的是速度最快的反应。

可逆反应 (或对峙反应)

在以上所研究的反应, 都设想所有的反应是完全的反应, 即不可逆的反应。但是实际的反应都是可逆的。今设想有一反应其正方向与逆方向的变化都是一级的,



以 a 代表 A 最初的浓度

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [a - x] - k_2 [x]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [a - x] - k_2 [x] \quad (12.17)$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left[\frac{k_1 a}{k_1 + k_2} - x \right]$$

因当 $t=0$ 时则 $x=0$ 取上式的积分即

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\frac{k_1 a}{k_1 + k_2}}{\frac{k_1 a}{k_1 + k_2} - x} \right) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a - \frac{k_1 + k_2}{k_1} x} \right) \quad (12.18)$$

当这系统达到平衡时, 以 ε 代表那时的 x , 由 (12.17) 式当 $\frac{dx}{dt}=0$ 时即得:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\varepsilon}{a - \varepsilon} \quad (12.19)$$

$$\varepsilon = \frac{k_1}{k_1 + k_2} a$$

以 ε 代入 (12.18) 式即得

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - x} \right) \quad (12.20)$$

由决定这平衡时 x 值即为 ε , 由 (12.18) 式即可求出 k_1 与 k_2 的比值, 由测定 t 时的 x 则借 (12.20) 式即可求出 $k_1 + k_2$ 的值, 因此 k_1 及 k_2 均可求出。

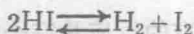
如果利用平衡常数和 k_1 及 k_2 的关系式

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\varepsilon}{a - \varepsilon}$$

则 (12.18) 式即可写成

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{K}{1+K} a}{\frac{K}{1+K} a - x} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a - \frac{1+K}{K} x} \right)$$

可逆反应的正、反作用可都为二级的例子如碘化氢在 283°C 以上的分解就是这样一个例子:



以 a 为 HI 最初的浓度, x 为 I_2 或 H_2 的浓度

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^2 - k_2 \left(\frac{x}{2} \right)^2 \quad (12.21)$$

由于

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\varepsilon^2}{4(a - \varepsilon)^2} \quad (12.22)$$

(12.21) 式积分后则得

$$k_1 = \frac{\varepsilon}{2at(a - \varepsilon)} \ln \frac{a\varepsilon - (2\varepsilon - a)x}{a(\varepsilon - x)}$$

k_2 亦可借 (12.22) 式求出。图

(12.3) 即表示碘化氢分解时其浓度和时间的关系 (上部曲线) 及取 H_2 及 I_2 形成 HI 时 H_2 浓度随时间的关系 (下部曲线)。

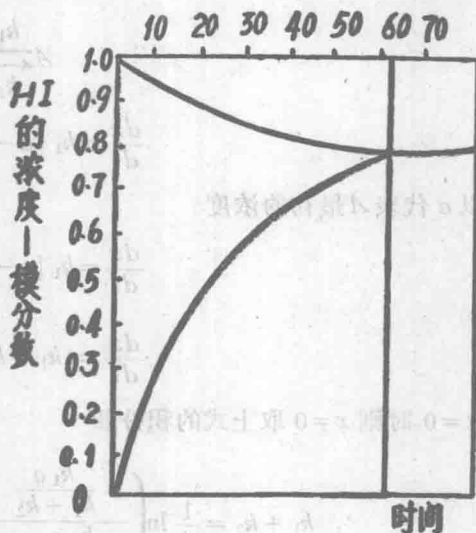
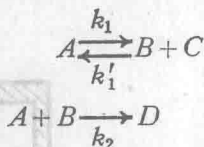


图 12.3

以上所举的是三种复杂反应在它们只单独存在时其规律是可推求。但实际有很多的情况，这三种反应可以同时并存。虽则在实验方面有时可以在不同的时刻测出各物质的浓度，但是因为反应的交错，常常不能得出一个关于这反应的全部规律。在这些情形下不仅不容易列出所有的微分方程，就是列出了要解这些方程也是困难，虽然现在可有电子计算机能够在这方面显出效用，但最终的问题还是所列的微分方程是否能够反应了全部的实事。为了说明可能有复杂的情形，现引用一个例子作为讨论。

假设有下列的反应可以同时进行：



各物质反应的速度可列式如下：

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_1'[B][C] + k_2[A][B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_1'[B][C] - k_2[A][B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] - k_1'[B][C]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[A][B]$$

我们可以设想在经过一个短的引动时期后 B 的浓度在形成 D 所耗去的量恰等于由 A 所补充的量，于是就达到一个驻定的状态因之即有：

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = k_1[A] - k_1'[B][C] - k_2[A][B]$$

由它即得

$$[B] = \frac{k_1[A]}{k_1'[C] + k_2[A]}$$

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_2[A][B] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_1'[C] + k_2[A]}$$

在 B 的浓度不变时，2 个模的 A 消失后形成一个模的 D 和一个模的 C ，因之乃有

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [A]^2}{k_1'[C] + k_2[A]}$$

当 $k_2[A]$ 的乘积远小于 $k_1'[C]$ 的乘积时这些物质的反应速度即和 A 浓度的平方成比例。在 $k_2[A]$ 远大于 $k_1'[C]$ 时，这些物质的反应速度即和 A 浓度的一次方成正比。

流动系统中的反应*

以上所讨论的动力学规律是适用于静止系统的。在这种系统中，将参加反应的物质于恒温恒容下封闭于配有搅拌器的盛器中反应进行到一定时间后，将反应混合物取出。

* 本节乃傅贻棠同志增写，他还对本章多处做过改正，并为本章及其它各章添写了大量习题。附此申谢。