

物理化学

·下册·

黄启巽 吴金添 魏 光 编著



厦门大学出版社

O64
H90

455384

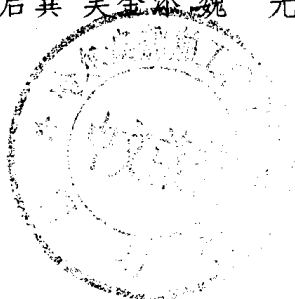
高等学校教材

物 理 化 学

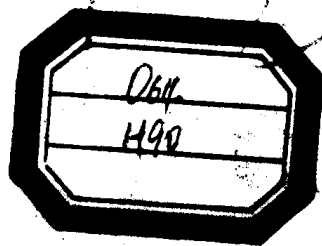
下册

厦门大学物理化学教研室

黄启巽 吴金添 魏 光 编著



00455384



厦门大学出版社

[闽]新登字 09 号

高等学校教材

物理化学

下册

黄启巽 吴金添 魏 光 编著

*

厦门大学出版社出版发行

三明地质印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 17.5 印张 434 千字

1996 年 8 月第 1 版 1996 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—2000 册

ISBN 7—5615—1135—3/O·66

定价:17.50 元

目 录

第八章 反应速率与机理	(1)
§ 8—1 引言.....	(1)
§ 8—2 反应速率.....	(2)
§ 8—3 速率方程	(12)
§ 8—4 速率方程的积分式	(19)
§ 8—5 速率方程的确定	(38)
§ 8—6 流动体系反应动力学	(48)
§ 8—7 速率常数与温度的关系	(51)
§ 8—8 反应机理和基元反应	(60)
§ 8—9 化学动力学和平衡态	(67)
§ 8—10 复合反应的活化能.....	(73)
§ 8—11 非链反应机理的推测.....	(77)
习 题	(85)
第九章 化学动力学的统计理论	(96)
§ 9—1 引言	(96)
§ 9—2 基元反应活化能	(98)
§ 9—3 碰撞理论.....	(105)
§ 9—4 势能面.....	(115)
§ 9—5 活化络合物理论.....	(121)
§ 9—6 单分子反应理论.....	(137)
§ 9—7 分子反应动态学*	(146)

习 题	(166)
第十章 几类具有特殊性质的反应动力学	(169)
§ 10—1 链反应动力学	(169)
§ 10—2 溶液反应动力学	(187)
§ 10—3 均相催化反应动力学	(206)
§ 10—4 表面反应动力学	(225)
§ 10—5 光化学反应动力学	(251)
习 题	(271)
第十一章 电 化 学	(280)
§ 11—1 电解质溶液导电机理	(280)
§ 11—2 法拉第电解定律	(281)
§ 11—3 电解质溶液的电导	(284)
§ 11—4 摩尔电导率	(288)
§ 11—5 电导与离子运动速度	(295)
§ 11—6 迁移数	(299)
§ 11—7 电导测定的应用	(307)
§ 11—8 电解质溶液的活度和活度系数	(311)
§ 11—9 强电解质溶液理论简介	(316)
§ 11—10 化学能与电能	(333)
§ 11—11 可逆电池电动势	(336)
§ 11—12 可逆电池的热力学	(345)
§ 11—13 电极电势	(350)
§ 11—14 浓差电池	(366)
§ 11—15 电动势测定的实际应用	(375)
§ 11—16 极化现象	(396)
§ 11—17 电解的实际应用	(421)
§ 11—18 金属的腐蚀与防护	(426)
§ 11—19 化学电源	(434)

习 题	(439)
第十二章 表面现象	(446)
§ 12—1 表面自由焓和表面张力	(447)
§ 12—2 弯曲表面的附加压力	(452)
§ 12—3 溶液表面的吸附现象	(461)
§ 12—4 液体的铺展与润湿作用	(469)
§ 12—5 不溶性表面膜	(474)
§ 12—6 固体自溶液中的吸附	(481)
§ 12—7 表面活性剂	(487)
习 题	(500)
第十三章 胶体化学	(504)
§ 13—1 引 言	(504)
§ 13—2 溶胶的动力性质	(512)
§ 13—3 溶胶的光学性质	(530)
§ 13—4 溶胶的电学性质	(534)
§ 13—5 溶胶的稳定性	(541)
习 题	(547)

第八章 反应速率与机理

§ 8—1 引言

研究任何一个化学反应,需要注意两个重要的方面,首先是化学反应的可能性、方向及限度;另一方面是反应所经历的过程的细节,发生这个过程所需的时间以及影响这种过程的条件,也就是需要研究化学反应速率的规律。前者属于化学热力学的范畴,后者则属于化学动力学的范畴。化学热力学只是从静态的角度(相对静止的观点)来研究化学反应,讨论体系的平衡态仅涉及其始终态,因而不考虑时间因素和过程细节,而化学动力学则是从动态的角度(绝对运动的观点)来研究化学反应,考察过程涉及的速率和机理。因此从动态角度由宏观唯象到微观分子水平探索化学反应的全过程就是化学反应动力学这门学科所要探讨的主要课题,其主要任务是研究化学反应过程的速率,化学反应过程中诸内因(结构、性质等)和外因(浓度、温度、催化剂、辐射等)对反应速率(包括方向变化)的影响以及探讨能够解释这种反应速率规律的可能机理,为最优化提供理论根据,以满足生产和科学技术的要求。

化学动力学是物理化学的一个重要分支学科。如果以质量作用定律的建立作为化学动力学成为一门独立学科的开始,那末这门学科的历史也只得有一百多年。与物理化学其它领域相比,可以算是一门比较年轻的学科,但它已成为一门内容十分广泛而具有众

多分支的学科。它的发展经历了从现象的观察到理论的分析,从宏观的测量到微观的探索,因而大致可分三个阶段:

(一) 十九世纪后半叶到二十世纪初,质量作用定律的确立和 Arrhenius 公式的提出,使化学动力学理论的发展迈过了一道具有决定意义的门槛,进入宏观动力学阶段。

(二) 二十世纪初至四十年代前后,链反应的发现和反应速率理论的提出,使化学动力学由总包反应的研究转到对基元反应动力学研究阶段,即由宏观反应动力学逐步向微观反应动力学转移和发展,因此是一个过渡的但却是十分重要的阶段。

(三) 二十世纪五十年代以后,快速反应的研究,分子束和激光技术的应用,使得人们已经可以把化学反应动力学的研究深入到“态-态反应”的层次,于是开创了分子反应动态学的研究阶段。1986 年诺贝尔化学奖授予这个领域的三位著名化学家 D. R. Herschbach, Y. T. Lee 和 J. C. Polanyi, 标志着化学动力学的重要性和目前已经取得的进展以及达到的水平。

尽管近百年来化学动力学已经取得惊人的发展,但是从物质的内部结构,或者说,深入到原子、分子水平去研究物质的反应能力,从分子之间的一次具体碰撞行为来研究反应的动力学,无论是实验方面还是理论方面,都还处在开始阶段。可以相信,通过宏微结合,揭开化学反应基本原理的目标在不久的将来一定能实现。化学动力学这个年轻学科一定会取得突飞猛进的发展。

§ 8—2 反应速率

一、反应速率的定义

对于一个已知计量学的化学反应



可用下式表示

$$0 = \sum_B \nu_B \cdot B$$

式中 B 代表反应物种, ν_B 称为化学计量数, 它对产物取正号, 对反应物取负号。反应进度 ξ 的定义是:

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (8-2)$$

或 $n_B(\xi) = n_B(0) + \nu_B \xi$

式中 $n_B(\xi)$ 和 $n_B(0)$ 分别是反应进度为 ξ 和 0 时反应体系中出现的物质 B 的量。因此 $dn_B = \nu_B d\xi$ 。这里 ν_B 是无量纲的, 而 ξ 的 SI 单位为 mol。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的推荐和我国国家标准(GB 31028), 反应速率 $\dot{\xi}$ (或 J) 规定为反应进度 ξ 对时间的导数, 即

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \left(\frac{1}{\nu_B} \right) \frac{dn_B}{dt} \quad (8-3)$$

这样定义的反应速率与物质 B 的选择无关, 而且不管反应进行的条件如何, 它总是正确的。例如, 体积随时间变化的反应, 多相反应等, 它都适用。反应速率 $\dot{\xi}$ 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

根据 IUPAC 的物理化学部化学动力学分委员会的推荐, 用单位体积中反应进度随时间的变化率来代表的另一种反应速率 r 的定义, 即:

$$r = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{V \nu_B} \cdot \frac{dn_B}{dt} \quad (8-4)$$

式中 V 是反应体系的体积。这个定义也与物质 B 的选择无关。反应速率 r 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。而常用的单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如果反应体系的体积 V 保持不变或其变化可忽略不计, 则

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_B}{V} \right) = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (8-5)$$

式中 $c_B \equiv [B]$, 代表参加反应的各物种的量浓度。在后面的讨论中, 除非另有说明, 主要以式(8-5)表示反应的速率。

由于在反应过程中, 反应物不断消耗, 产物不断生成, 因此, 为了表示它们各自在反应中随时间的变化, 又定义了消耗速率和生成速率。

对于某指定的反应物来说, 其消耗速率 ν_R 定义为

$$\nu_R = - \left(\frac{1}{V} \right) \cdot \frac{dn_R}{dt} \quad (8-6)$$

式中 n_R 为某反应物的物质的量, 下标 R 代表某反应物。 ν_R 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

对于某指定的产物来说, 其生成速率 ν_P 定义为:

$$\nu_P = \left(\frac{1}{V} \right) \cdot \frac{dn_P}{dt} \quad (8-7)$$

式中 n_P 为某产物的物质的量, 下标 P 代表某产物。 ν_P 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

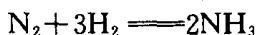
如果反应过程中体积保持不变, 则

$$\begin{aligned} \nu_R &= - \frac{d[R]}{dt} \\ \nu_P &= \frac{d[P]}{dt} \end{aligned} \quad (8-8)$$

由于 ν_R 和 ν_P 与反应式中物质的化学计量数有关, 它们不一定相同, 且不应当称为反应速率。但根据式(8-5)、(8-6)、(8-7)不难得到它们之间的关系为

$$r = \frac{\xi}{V} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{\nu_R} \cdot \nu_R = \frac{1}{\nu_P} \nu_P \quad (8-9)$$

现以合成氨的气相恒容反应为例



根据定义,反应速率 r 可用下列等式中之任一式表示:

$$r = - \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

不过,往往选用实验中浓度容易监测的物种表示之。

同样,消耗速率与生成速率可表为

$$\begin{aligned} v_{\text{N}_2} &= - \frac{d[\text{N}_2]}{dt}, & v_{\text{H}_2} &= - \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \\ v_{\text{NH}_3} &= \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \end{aligned}$$

应当指出:

(1) 反应速率为一标量(代数量),而不是向量(几何量)。从物理学的概念来说,“速度”(velocity)是矢(向)量,而速率(rate)是标量,因此,我们不采用有些书上采用的“反应速度”这一名词。

(2) 因为化学计量数与反应式写法有关,因此,凡提到反应速率时,必须指明反应的计量方程式。如果计量方程式是非依时计量^①的,则由不同反应物质的量计算得来的反应速率将是相等的。如果反应中有显著浓度的中间物存在的话,则以不同反应物质表示的反应速率未必相等。

(3) 由式(8—5)定义的反应速率 r 是反应时间 t 的函数,它代表反应的瞬时速率,其值不仅与反应的本性、反应的条件有关,而且与物质浓度采用的单位有关。

对于气相反应,压力比浓度容易测定,因此也可以用参加反应各物种的分压来表示,则式(8—5)应为

$$r' = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dp_B}{dt}$$

① 如果计量方程式适用于反应过程的整个期间,则在这种情况下,就说反应表现非依时计量。如果在反应过程中以显著的量生成了中间物质,总计量方程式不能适用于反应的整个期间,则就说反应表现依时计量。

例如,对于合成氨气相反应,可以有:

$$r' = - \frac{dp_{N_2}}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{dp_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dp_{NH_3}}{dt}$$

式中 p_{N_2} 、 p_{H_2} 和 p_{NH_3} 分别代表 N_2 、 H_2 、 NH_3 在时间 t 时的分压。显然,速率 r' 与式(8—5)的 r 单位不同,前者为压力·时间⁻¹,而后者为浓度·时间⁻¹。不过,对于稀薄气体, $p_i = c_i RT$, 因此有

$$r' = (RT)r$$

(4) 虽然在多数反应中,伴随反应的体积变化是微不足道的,但是,有些反应如聚合反应,其体积可以改变 10% 或者更多,由式(8—4,5),当将体积考虑为一变量时,将有如下关系式

$$r = \left(\frac{1}{\nu_B} \right) \frac{d[B]}{dt} + \frac{[B]}{\nu_B V} \frac{dV}{dt} \quad (8-10)$$

同样,由式(8—6)和(8—7)可得:

$$\nu_R = - \frac{d[R]}{dt} - \left(\frac{[R]}{V} \right) \frac{dV}{dt} \quad (8-11)$$

$$\nu_P = \frac{d[P]}{dt} + \left(\frac{[P]}{V} \right) \frac{dV}{dt} \quad (8-12)$$

二、反应速率的测量

由式(8—5)可知,为了测量反应速率 r , 必须测定反应物或产物的浓度随时间而变的函数关系 $\left(\frac{d[B]}{dt} \right)$ 。但是,从实验测定方便考虑,一般总是选择浓度变化较易测量的物质来表示。这样,只要测定了不同时刻 t_i 某一参加反应物种的浓度 $[B]$, 把一系列 $[B]$ 对 t_i 作图,得一曲线(亦称动力学曲线),如图 8—1 所示,则相应于所选时刻的点处切线的斜率即为 $\left(\frac{d[B]}{dt} \right)$, 从而可以确定任一瞬间的化学反应的速率。图 8—2 比较了各种自然过程与化学反应的相对快慢。

由以上介绍可知,对一个化学反应的动力学研究,首先要获得

动力学曲线。这可以视反应速率大小而采用不同的实验技术。

如果反应相当缓慢,混合时间(用于混合最快也需几秒)相对于反应时间而言,可以忽略不计的情况下,则可采用“静态法”。静态法又常可根据检测方法不同而分为“化学法”和“物理法”。化学法的特点

是在反应器中混合反应物后,每次过一定时间间隔取出一份样品,并采用适当方法(如用速冷、冲稀、加入阻化剂或除去催化剂等)立即使反应停止或变缓至不致影响测定结果,然后迅速地用化学分析法测定样品中指定组分的浓度;物理法的特点是在反应过程中不取出样品,而根据反应体系某项物理性质随指定组分浓度变化关系采用适当的物理检测方法(如旋光法、光谱法或电导法等),以监测反应混合物中的浓度随时间的变化,其优点是体系可不中止反应,而在反应容器中进行连续测定,便于自动记录。

对于反应时间与混合时间不相上下或更短的,即对于快速反应(常指反应时间在秒以下的反应),则常采用动态法和快速混合技术。动态法是将反应物连续不断地引入反应容器(保持恒温)中,产物同时不断地从反应容器中流出。反应经过一段时间后达到稳态,出口浓度不随时间而变。测定不同进口浓度和流速下的出口浓度,也可获得动力学曲线。

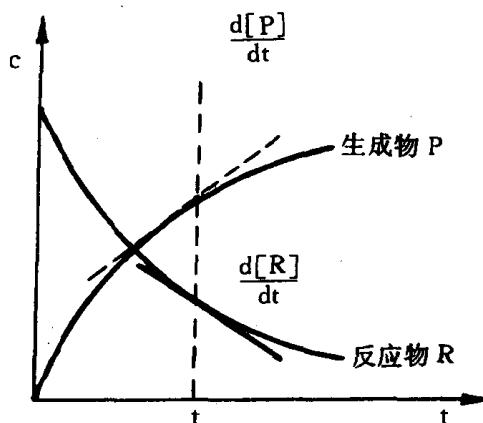


图 8—1 动力学曲线

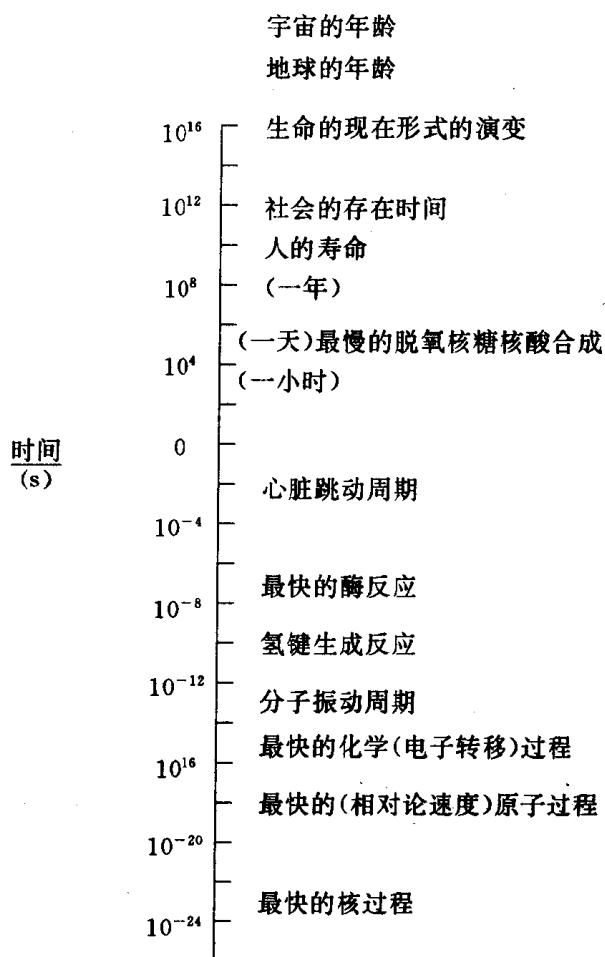


图 8—2 自然过程和自然结构的持续时间的比较

对于反应时间介于 1ms 至 1s 的反应,可用“停止流动法”和“连续流动法”测量。二种方法共同的特点是应用设计得比较完善的混合装置以尽量降低混合时间。图 8—3 为一“停止流动法”装置示意图。反应物 A 和 B 在微型注射器中分别被同步的活塞推动注入混合室 M 中, M 中一般有一对、二对、甚至更多对的切向喷射

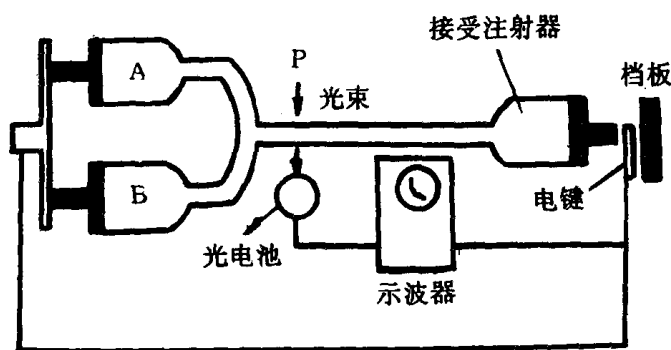


图 8—3 断流体系装置示意图

嘴,通过喷射使 A 和 B 快速均匀地混合,混合液进入流动管并纳入一接受注射器中,该注射器向外推动一同步活塞,当推至挡板位置时,液体停止注入混合室,同时启动测量装置,观测位于流动管 P 点处的反应过程。这种测量方法所用反应物液量甚少,广泛地应用于酶促反应动力学研究。“连续流动法”测量装置示意图见图 8—4,自二贮液的高位槽(图中没有标出)中分别以固定流速将反应物 A 和 B 注入混合室 M 中,然后在流动管中混合开始均匀处 C 之后的 D 和 E 点用示差分光光度计测量密度的差别以得出二点的浓度差 Δc 。因为流动是匀速的, $v = K = \frac{\Delta x}{\Delta t}$, 故 D 和 E 二点的时间差与其距离成正比。根据上述原理可得出反应的初始速率 $r_0 = \left(\frac{\Delta c}{\Delta t} \right)_{t \rightarrow 0}$ 。与停止流动法对比,此法耗液量较大。

对于反应时间远不足 10^{-3}s 的反应,此时不能借混合法观测其动力学,使用艾根(Eigen)等人发展起来的弛豫法,可扩展时间范围至约 10^{-6}s 。它是用作用时间非常短暂的(持续时间常常少于重新建立平衡所需时间的一半)外部脉冲来扰动平衡体系,再用快

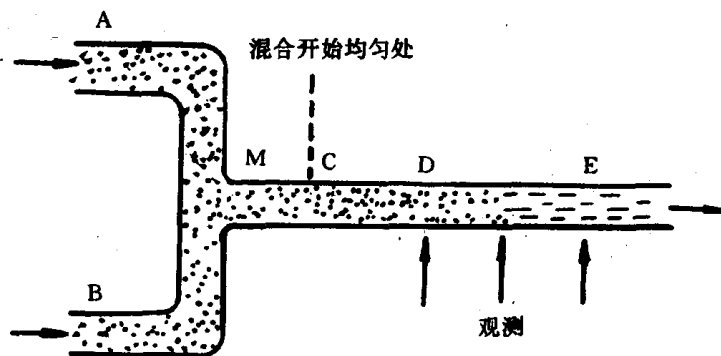


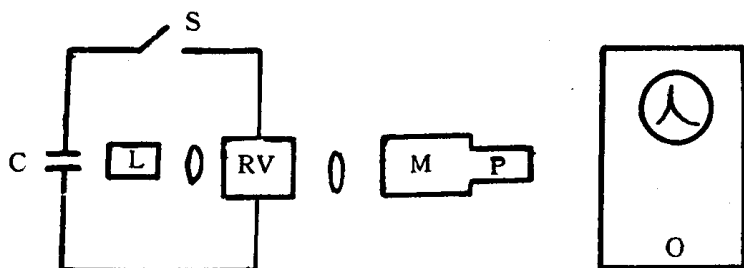
图 8—4 流动装置示意图

速物理方法跟踪体系趋向新平衡的变化。

最常见的弛豫法是“温度跃变法”。此法是利用高压电容器突然放电，从而对反应混合物体系产生一个温度脉冲，温度骤然升高。如果这个体系的平衡对温度很敏感，则反应物浓度必然发生变化。从加热脉冲的开始或终止时刻起，用同步自动记录技术跟踪其趋向新平衡状态的弛豫过程（见图 8—5。）此外，还有压力跃变法、电场跃变法（维思效应）和超声波法等。原则上，凡能急速扰动平衡体系的任何方法对这样的实验都是适用的。

弛豫法仅使化学平衡发生扰动，但并不产生新的化学物质。闪光光解法，脉冲射解法和激波管法对反应体系的扰动较大，可以产生新的（一个或几个）反应物质。这些物质同原先的组分之间的反应属于光化学范畴（见 § 10—5）。闪光光解法是为研究快速光化学反应而设计的（见图 8—6）。

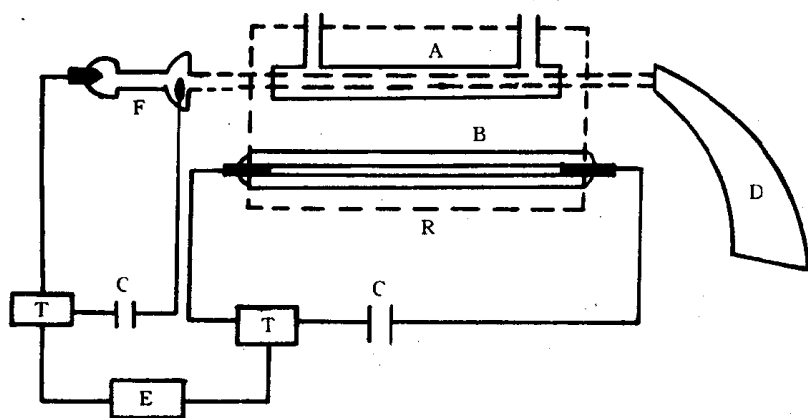
如图 8—6，反应器 A 为一由石英制成的容许紫外线通过的圆柱管，两端开有平面窗口，闪光管 B（闪光灯）为两端装有金属电极的狭长石英管，其内充有低气压的惰性气体。当电容器 C 事先充有高压（10kV，10 μ F）并用触发器触发脉冲以后可以产生频率变



C 高压电容器 S 电开关 L 光源 RV 反应器
M 单色仪 P 光电倍增管 O 示波仪

C 高压电容器 S 电开关 L 光源 RV 反应器
M 单色仪 P 光电倍增管 O 示波仪

图 8—5 温度突升装置示意图



A—石英反应管； B—石英制闪光灯管 C—电容器； D—检测器；
E—延迟电路； F—闪谱管； T—触发器； R—反射装置

图 8—6 闪光光解装置示意图

及可见及紫外(自 $200\text{m}\mu$ 开始)的全频域光脉冲,能量自几微焦至