



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 物理化学 (下)

# Physical Chemistry

P H Y S I C A L C H E M I S T R Y

孙世刚 主编

王 野 陈良坦 毛秉伟 韩国彬 编写

国家  
精品课程



厦门大学出版社

XIAMEN UNIVERSITY PRESS



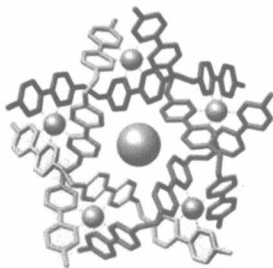
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 物理化学 (下)

# Physical Chemistry

孙世刚 主编

王 野 陈良坦 毛秉伟 韩国彬 编写



厦门大学出版社

XIAMEN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

物理化学. 下/孙世刚主编. —厦门:厦门大学出版社, 2008. 12  
ISBN 978-7-5615-3000-9

I. 物… II. 孙… 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(2008)第 210426 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门大学 邮编:361005)

<http://www.xmupress.com>

[xmup@public.xm.fj.cn](mailto:xmup@public.xm.fj.cn)

沙县方圆印刷有限公司印刷

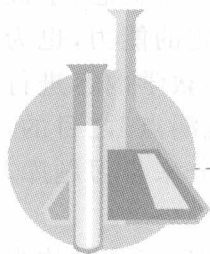
2008年12月第1版 2008年12月第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:30.75

字数:629千字 印数:0001~3000册

定价:41.00元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换



# 前言

厦门大学物理化学学科在国内外享有盛誉,在长期的教学和科研实践中积累了丰富的经验。20世纪90年代中期,在老一辈物理化学家的关心支持下,黄启巽、魏光、吴金添三位教授编写了一套《物理化学》教材并由厦门大学出版社出版,受到了学生的欢迎并得到国内同行专家的好评。随着时间推移,一方面,学科的发展日新月异,特别是以信息技术、能源技术、纳米技术和生物技术为代表的现代科技迅速发展,促进了物理化学与其他学科的进一步交叉融合;另一方面,知识更新步伐加快、现代大学生素质提高和高等教育国际化,对物理化学课程提出了新的、更高的要求。为适应学科的发展变化和新形势的要求,厦门大学物理化学课程组全体教师不断深化教学内容、拓展教学空间、创新教学方法,使厦门大学的物理化学课程成为国家级精品课程,本教材也获得普通高等教育“十一五”国家级教材规划立项。

本书具有以下几个主要特点:

1. 拓宽视野。为了适应物理化学学科的发展、扩大学生的知识面,也为了扩大本书的读者群,我们适时、适当地引入了一些与信息、能源、材料和生物等学科有关的物理化学素材和进展,使读者能进一步开拓自己的视野。书中这部分内容均加了“\*”以供选用。

2. 去粗取精。为了适应高等教育教学改革的需要,也为了使教师能在课堂上以较少的课时数讲透重点、辨析难点,利用更多的时间去启发学生分析问题,本书将一些重要的公式、方法详细导出,以免使学生浪费宝贵的时间于冗长的数学处理之中。

3. 注重能力。为了使學生能更扎实地理解基本概念,掌握物理化学的思维方法,培养其分析问题、解决问题的能力,也为了使教师能利用习题课借题发挥,对某一阶段的教学内容进行归纳总结以期达到“强调重点、解决难点、补充疏漏点”之目的,本书精选了较多习题和思考题。这些题目大部分来自习题库,少部分选自国内外的物理化学教科书。

本书由孙世刚教授担任主编并统稿。参加编写工作的均为多年从事物理化学课程教学工作、具有丰富教学经验的骨干教师,他们是黄令(第7章)、李海燕(第4、6章)、王野(第8、10章),毛秉伟(第11、12、13章),韩国彬(第15章)和陈良坦(其余章节)。魏光教授审阅了上册初稿并提出了许多宝贵的修改意见,吴金添教授审阅了下册初稿并提供了部分教案,与我们一起共事的姜艳霞教授也提出了不少有益的建议。本书作为讲义使用时,厦门大学的学生们也曾提出许多宝贵的意见。在此,谨向他们一并致以衷心的感谢。

本书得以顺利出版,厦门大学出版社宋文艳编审付出了艰辛的劳动。借此机会,谨向她表示诚挚的谢意。

本书作为国家“十一五”规划基础教材,力图做到内涵较为丰富、外延适当拓展。但由于编者水平所限,书中选材时的疏漏不足之处以及移植他人素材时的点金成铁之处在所难免,倘蒙读者不吝斧正,将不胜感激。



孙世刚

2008年3月于厦门大学芙蓉园

# 目 录

|       |              |    |
|-------|--------------|----|
| 第 8 章 | 化学动力学基础      | 1  |
| 8.1   | 化学动力学简介      | 2  |
| 8.1.1 | 化学热力学与化学动力学  | 2  |
| 8.1.2 | 化学动力学的主要任务   | 3  |
| 8.1.3 | 化学动力学的发展简史   | 4  |
| 8.2   | 反应速率         | 6  |
| 8.2.1 | 反应速率的定义      | 6  |
| 8.2.2 | 反应速率的测量      | 8  |
| 8.3   | 速率方程         | 10 |
| 8.3.1 | 速率方程         | 10 |
| 8.3.2 | 反应级数         | 10 |
| 8.3.3 | 速率常数         | 12 |
| 8.4   | 速率方程的积分式     | 13 |
| 8.4.1 | 一级反应         | 13 |
| 8.4.2 | 二级反应         | 16 |
| 8.4.3 | 零级反应         | 19 |
| 8.4.4 | $n$ 级反应      | 20 |
| 8.5   | 速率方程的确定      | 21 |
| 8.5.1 | 积分法          | 21 |
| 8.5.2 | 半衰期法         | 24 |
| 8.5.3 | 微分法          | 27 |
| 8.5.4 | 按化学计量比进料法    | 28 |
| 8.5.5 | 隔离法          | 29 |
| 8.5.6 | 物理性质与浓度的关系   | 30 |
| 8.6   | 反应速率与温度的关系   | 33 |
| 8.6.1 | Arrhenius 公式 | 33 |
| 8.6.2 | 活化能对反应速率的影响  | 35 |

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| 8.7 基元反应和复合反应                  | 37        |
| 8.7.1 基元反应和反应分子数               | 37        |
| 8.7.2 典型复合反应的动力学特征             | 39        |
| 8.7.3 稳态近似法和平衡假设               | 48        |
| 8.8 化学动力学和平衡态                  | 53        |
| 8.8.1 精细平衡原理和微观可逆性             | 53        |
| *8.8.2 反应平衡常数与反应速率常数之间的关系      | 55        |
| 8.9 基元反应和复合反应的活化能              | 58        |
| 8.9.1 基元反应的活化能                 | 58        |
| 8.9.2 复合反应的活化能                 | 63        |
| 8.9.3 适宜的反应温度                  | 65        |
| 8.10 反应机理的推测                   | 67        |
| 参考文献                           | 73        |
| 思考与练习                          | 74        |
| <b>第9章 化学动力学的统计理论</b>          | <b>86</b> |
| 9.1 引言                         | 87        |
| 9.2 碰撞理论                       | 87        |
| 9.2.1 简单碰撞理论的基本假设              | 87        |
| 9.2.2 碰撞频率                     | 88        |
| 9.2.3 基元反应速率常数 $k(T)$ 的碰撞理论表达式 | 89        |
| 9.2.4 简单碰撞理论的校正                | 95        |
| 9.3 势能面                        | 96        |
| 9.4 活化络合物理论                    | 99        |
| 9.4.1 过渡态理论的假设要点               | 99        |
| 9.4.2 ACT 的统计力学表达式             | 100       |
| 9.4.3 ACT 的经典热力学表述             | 107       |
| 9.4.4 活化熵的作用                   | 109       |
| *9.4.5 ACT 的改进                 | 113       |
| 9.5 单分子反应理论                    | 113       |
| 9.5.1 林德曼理论                    | 113       |
| *9.5.2 RRKM 理论                 | 117       |
| *9.6 分子反应动力学                   | 119       |
| 9.6.1 反应截面与总资用能                | 119       |



|               |                             |            |
|---------------|-----------------------------|------------|
| 9.6.2         | 研究分子反应的实验方法                 | 121        |
| 9.6.3         | 分子反应实验结果分析                  | 123        |
|               | 本章主要公式                      | 130        |
|               | 参考文献                        | 131        |
|               | 思考与练习                       | 132        |
| <b>第 10 章</b> | <b>特定体系的化学动力学</b>           | <b>135</b> |
| 10.1          | 链反应动力学                      | 136        |
| 10.1.1        | 链反应的特征                      | 136        |
| 10.1.2        | 直链反应的动力学特征—— $H_2 + X_2$ 反应 | 137        |
| 10.1.3        | 有机分子的链式热解反应                 | 141        |
| *10.1.4       | 自由基加成聚合反应                   | 143        |
| 10.1.5        | 支链反应                        | 145        |
| 10.2          | 催化作用和均相催化反应动力学              | 149        |
| 10.2.1        | 催化剂和催化作用                    | 149        |
| 10.2.2        | 催化作用的共同特点                   | 151        |
| 10.2.3        | 酸碱催化反应                      | 154        |
| *10.2.4       | 配位催化反应                      | 158        |
| 10.2.5        | 酶催化反应                       | 162        |
| *10.2.6       | 自催化反应和化学振荡                  | 167        |
| 10.3          | 多相催化反应动力学                   | 170        |
| 10.3.1        | 扩散控制的多相催化反应                 | 171        |
| 10.3.2        | 吸附作用                        | 172        |
| 10.3.3        | 理想表面反应动力学                   | 180        |
| 10.4          | 溶液反应动力学                     | 187        |
| 10.4.1        | 引言                          | 187        |
| 10.4.2        | 溶液反应速率的特征——笼效应              | 188        |
| 10.4.3        | 扩散控制反应                      | 189        |
| 10.4.4        | 过渡态理论在溶液反应中的应用              | 193        |
| 10.4.5        | 离子间反应的溶剂效应                  | 196        |
| 10.4.6        | 离子强度对离子间反应速率的影响             | 198        |
| 10.4.7        | 压力效应                        | 199        |
| 10.5          | 光化学反应动力学                    | 201        |
| 10.5.1        | 引言                          | 201        |



|                          |                        |     |
|--------------------------|------------------------|-----|
| 10.5.2                   | 光化学基本定律                | 203 |
| 10.5.3                   | 量子产率                   | 205 |
| 10.5.4                   | 电子跃迁和 Franck-Condon 原则 | 206 |
| 10.5.5                   | 电子激发态的能量衰减过程           | 208 |
| 10.5.6                   | 荧光和磷光过程动力学             | 211 |
| 10.5.7                   | 光化学反应动力学               | 216 |
| *10.5.8                  | 化学发光                   | 219 |
| *10.5.9                  | 激光                     | 220 |
|                          | <b>参考文献</b>            | 223 |
|                          | <b>思考与练习</b>           | 224 |
| <b>第 11 章 溶液电化学</b> 237  |                        |     |
| 11.1                     | 引言                     | 238 |
| 11.1.1                   | 电化学科学的背景和特点            | 239 |
| 11.1.2                   | 电化学基本概念与术语             | 239 |
| 11.1.3                   | 法拉第定律                  | 243 |
| 11.2                     | 电解质溶液的热力学平衡性质          | 245 |
| 11.2.1                   | 电解质溶液的活度和活度系数          | 245 |
| 11.2.2                   | 离子平均活度系数与浓度的关系         | 248 |
| 11.2.3                   | 强电解质溶液理论——德拜—休克尔理论     | 250 |
| 11.2.4                   | 德拜—休克尔理论的修正            | 258 |
| 11.3                     | 电解质溶液的导电性质             | 260 |
| 11.3.1                   | 电导、电导率                 | 261 |
| 11.3.2                   | 摩尔电导率和极限摩尔电导率          | 262 |
| 11.3.3                   | 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率      | 265 |
| 11.3.4                   | 离子运动速度与离子淌度            | 266 |
| 11.3.5                   | 电解质溶液导电的微观机制           | 268 |
| 11.3.6                   | 电导测定及其应用               | 272 |
| 11.3.7                   | 迁移数及其测定                | 276 |
|                          | <b>参考文献</b>            | 280 |
|                          | <b>思考与练习</b>           | 281 |
| <b>第 12 章 电化学热力学</b> 285 |                        |     |
| 12.1                     | 可逆电池的电动势               | 287 |

|        |                   |     |
|--------|-------------------|-----|
| 12.1.1 | 化学能转换为电能的途径和效率    | 287 |
| 12.1.2 | 可逆电池电动势的计算        | 288 |
| 12.1.3 | 可逆电池必须满足的条件       | 289 |
| 12.1.4 | 电池的设计和书写规则        | 290 |
| 12.2   | 可逆电池的热力学          | 292 |
| 12.2.1 | 电动势的能斯特(Nernst)公式 | 292 |
| 12.2.2 | 标准电动势与平衡常数        | 293 |
| 12.2.3 | 电动势的温度系数与有关热力学函数  | 293 |
| 12.2.4 | 电池反应的热效应          | 294 |
| 12.3   | 电动势的测定            | 296 |
| 12.3.1 | 对消法原理             | 297 |
| 12.3.2 | 标准电池              | 298 |
| 12.3.3 | 标准电池电动势的测定        | 299 |
| 12.4   | 电极电势和标准电极电势       | 299 |
| 12.4.1 | 电极电势和标准电极电势       | 300 |
| 12.4.2 | 参比电极              | 304 |
| 12.4.3 | 可逆电极的类型           | 306 |
| 12.4.4 | 电极电势的一致性          | 306 |
| 12.5   | 液接界电势及其消除         | 307 |
| 12.6   | 浓差电池              | 309 |
| 12.7   | 电化学势              | 312 |
| 12.8   | 电极—溶液界面双电层及其模型    | 315 |
| 12.8.1 | 电化学池中的三类界面        | 315 |
| 12.8.2 | 电极—溶液界面电势差的成因     | 317 |
| 12.8.3 | 金属—溶液界面双电层基本模型    | 317 |
| 12.9   | 电动势和电极电势测定的应用     | 318 |
| 12.9.1 | 平衡常数和溶度积的测定       | 318 |
| 12.9.2 | 溶液 pH 值的测定        | 320 |
| 12.9.3 | 离子选择性电极           | 322 |
| 12.9.4 | 电势-pH 图           | 323 |
|        | 参考文献              | 327 |
|        | 思考与练习             | 327 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| <b>第 13 章 电化学动力学</b> .....         | 331 |
| 13.1 基本概念和术语 .....                 | 333 |
| 13.1.1 电流密度与电化学反应速率 .....          | 333 |
| 13.1.2 极化现象、超电势和极化曲线 .....         | 333 |
| 13.1.3 极化曲线的测量 .....               | 336 |
| 13.1.4 三类极化 .....                  | 338 |
| 13.2 电化学极化 .....                   | 340 |
| 13.2.1 双电层电势分布 .....               | 340 |
| 13.2.2 电极电势对电极反应活化能的影响 .....       | 341 |
| 13.2.3 Butler-Volmer 方程 .....      | 343 |
| 13.2.4 Tafel 公式 .....              | 346 |
| 13.3 氢析出反应动力学 .....                | 350 |
| 13.3.1 迟缓放电机理为速控步骤 .....           | 351 |
| 13.3.2 表面复合脱附(Tafel 反应)为控制步骤 ..... | 352 |
| * 13.3.3 电化学脱附机理为控制步骤 .....        | 353 |
| 13.3.4 不同金属上的氢析出动力学 .....          | 354 |
| 13.4 浓度极化 .....                    | 357 |
| 13.4.1 液相中的三种传质过程 .....            | 357 |
| 13.4.2 稳态扩散控制下的浓度极化曲线 .....        | 358 |
| 13.4.3 三类极化混合控制下的极化曲线 .....        | 361 |
| 13.5 电化学原理的若干应用 .....              | 363 |
| 13.5.1 电解与电合成 .....                | 363 |
| 13.5.2 金属电沉积 .....                 | 364 |
| 13.5.3 金属的腐蚀与防护 .....              | 367 |
| 13.5.4 化学电源 .....                  | 370 |
| <b>参考文献</b> .....                  | 375 |
| <b>思考与练习</b> .....                 | 375 |
| <b>第 14 章 界面现象</b> .....           | 379 |
| 14.1 基本介绍 .....                    | 380 |
| 14.1.1 界面、表面、比表面 .....             | 380 |
| 14.1.2 表面张力 .....                  | 381 |
| 14.1.3 表面自由能 .....                 | 383 |
| 14.1.4 影响表面张力的因素 .....             | 384 |



|         |                        |     |
|---------|------------------------|-----|
| 14.2    | 表面热力学基础                | 385 |
| 14.2.1  | 表面热力学关系式               | 385 |
| 14.2.2  | 比表面过剩自由能               | 386 |
| 14.2.3  | 表面熵和表面总能               | 387 |
| 14.3    | 弯曲液面的一些现象              | 388 |
| 14.3.1  | 弯曲液面下的附加压力             | 388 |
| 14.3.2  | 弯曲液面上的饱和蒸气压            | 390 |
| 14.4    | 表面张力的测定方法              | 394 |
| 14.4.1  | 毛细管上升法                 | 394 |
| 14.4.2  | 脱环法                    | 395 |
| 14.4.3  | 吊片法                    | 396 |
| 14.4.4  | 最大气泡压力法                | 396 |
| 14.5    | 溶液表面的吸附现象              | 397 |
| 14.5.1  | 表面活性                   | 397 |
| 14.5.2  | 溶液表面吸附及吉布斯(Gibbs)吸附等温式 | 399 |
| *14.5.3 | 电解质溶液表面吸附              | 404 |
| 14.6    | 液体的铺展与润湿作用             | 405 |
| 14.6.1  | 黏附功与内聚功                | 405 |
| 14.6.2  | 液体的铺展                  | 406 |
| 14.6.3  | 润湿作用                   | 407 |
| 14.6.4  | 接触角与杨氏方程               | 408 |
| 14.6.5  | 接触角的测定                 | 409 |
| 14.7    | 不溶性表面膜                 | 411 |
| 14.7.1  | 不溶性表面膜的制备              | 411 |
| *14.7.2 | 表面压及其测定方法              | 412 |
| 14.7.3  | 单分子膜的物理状态              | 413 |
| 14.7.4  | 影响膜的性质和状态的因素           | 415 |
| 14.7.5  | 单分子膜的应用举例              | 416 |
| 14.7.6  | LB膜和BL膜                | 419 |
| 14.8    | 固液界面的吸附作用              | 421 |
| 14.8.1  | 吸附等温线                  | 421 |
| 14.8.2  | 固体比表面测定                | 423 |
| 14.8.3  | 影响溶液中吸附的因素             | 424 |
| 14.9    | 表面活性剂溶液                | 424 |

|                    |                 |     |
|--------------------|-----------------|-----|
| 14.9.1             | 表面活性剂的基本性质      | 424 |
| 14.9.2             | 临界胶束浓度的测定方法     | 427 |
| 14.9.3             | 影响临界胶束浓度的主要因素   | 428 |
| 14.9.4             | 胶束增溶            | 429 |
| 14.9.5             | 表面活性剂的分类        | 430 |
| 14.9.6             | 一些特殊类型的表面活性剂    | 431 |
| 14.9.7             | 亲憎平衡值(HLB值)     | 432 |
| 14.9.8             | 表面活性剂的实际应用      | 434 |
| <b>参考文献</b>        |                 | 438 |
| <b>思考与练习</b>       |                 | 438 |
| <b>第15章 胶体</b>     |                 | 443 |
| 15.1               | 引言              | 444 |
| 15.1.1             | 分散体系的定义、分类及研究方法 | 444 |
| 15.1.2             | 溶胶的制备和净化        | 446 |
| 15.2               | 溶胶的动力性质         | 449 |
| 15.2.1             | 布朗运动            | 449 |
| 15.2.2             | 扩散作用            | 451 |
| 15.2.3             | 沉降和沉降平衡         | 451 |
| 15.2.4             | 超离心场下的沉降        | 453 |
| 15.2.5             | 渗透压和唐南平衡        | 455 |
| 15.3               | 溶胶的光学性质         | 457 |
| 15.3.1             | 丁铎尔效应           | 457 |
| 15.3.2             | 超显微镜与粒子大小的近似测定  | 459 |
| 15.3.3             | 临界乳光现象          | 459 |
| 15.4               | 溶胶的电学性质和胶团结构    | 459 |
| 15.4.1             | 电动现象            | 459 |
| 15.4.2             | 双电层与 $\zeta$ 电势 | 461 |
| 15.5               | 胶体稳定性理论——DLVO理论 | 462 |
| 15.6               | 溶胶的稳定性与聚沉       | 464 |
| 15.7               | 纳米化学简介          | 467 |
| <b>参考文献</b>        |                 | 470 |
| <b>练习</b>          |                 | 470 |
| <b>思考题、练习题参考答案</b> |                 | 472 |

## 第8章

# 化学动力学基础

### 教学目标

1. 理解反应速率的定义,掌握反应速率的表示方法,了解其测量方法。
2. 理解速率方程(微分和积分速率方程)、反应级数、反应速率常数等基本概念,熟悉具有简单级数反应的积分速率方程和半衰期等的动力学特征。
3. 掌握运用积分法、半衰期法、微分法等确定反应级数和求算速率常数的方法。
4. 理解温度对反应速率常数的影响规律,重点掌握 Arrhenius 公式,理解 Arrhenius 活化能和指前因子的概念及其求算方法,了解活化能在决定反应速率中所起的重要作用。
5. 理解基元反应、反应分子数、复合反应(总包反应)和反应机理等概念,区分反应级数和反应分子数。
6. 熟悉几种典型的复合反应,即对峙反应、平行反应和连续反应的动力学特点,掌握快速对峙反应的重要处理方法,即弛豫法。
7. 掌握稳态近似法和平衡假设这两种处理总包反应的动力学的基本方法,并熟练运用该法从复合反应的机理推导速率方程。
8. 了解精细平衡原理和微观可逆性原理。
9. 理解基元反应活化能的意义,掌握从键能估算基元反应活化能的方法,并熟悉几类复合反应活化能与基元反应活化能间的关系。
10. 了解从实验速率方程推测非链反应机理的五条经验规则。

### 教学内容

1. 化学动力学简介
2. 反应速率
3. 速率方程
4. 速率方程的积分式
5. 速率方程的确定
6. 反应速率与温度的关系
7. 基元反应和复合反应

8. 化学动力学和平衡态
9. 基元反应和复合反应的活化能
10. 反应机理的推测

### 重点难点

1. 反应速率、速率方程(包括微分方程和积分方程)、反应级数、反应速率常数、基元反应、反应分子数、总包反应(复合反应)、反应机理、活化能和指前因子等基本概念。
2. 具有简单级数反应的积分速率方程和动力学特征。
3. 从实验数据确定反应级数和反应速率常数的方法。
4. 几种典型复合反应的动力学特点;弛豫法、弛豫时间。
5. 稳态近似法和平衡假设的要点;根据两大近似方法从复合反应的反应机理推导速率方程。
6. Arrhenius 公式及其运用;基元反应活化能的估算以及由基元反应活化能求算复合反应活化能的方法。
7. 推测反应机理的五条经验规则。

建议学时 —— 8 学时

## 8.1 化学动力学简介

### 8.1.1 化学热力学与化学动力学

化学热力学和化学动力学是物理化学的两大重要基础理论体系。化学热力学主要讨论化学过程中能量转化的规律,并解决化学变化的方向和限度问题,它主要涉及体系的平衡性质以及影响平衡的各种因素。从化学热力学,我们可以判断化学反应的可能性。例如,在 298 K、101.3 kPa 下,对于下列反应



从热力学判断两反应均可能发生。然而化学热力学并不考虑时间因素和过程细节,它不能回答反应需要多长时间,经历何种过程,是一步发生还是经过多步完成,并经历哪些具体步骤(即反应机理)等问题。实际上,在常温、常压下将  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  或  $\text{CH}_4$  和  $\text{O}_2$  简单混合,并不能观察到上述反应发生。



而化学动力学将时间作为变量,主要考察化学反应随时间的变化过程和其中的规律。换言之,化学动力学是在解决化学反应的现实性问题的基础上,即在解决与化学反应速率相关的问题,了解化学反应机理的基础上建立起来的物理化学的一个重要分支学科。例如,对于  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的反应,虽然该反应在常温下,从热力学的角度看比高温下更为有利,但在常温下,反应进行得太慢,热力学平衡难于达到。从动力学的角度看, $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的反应需在高温 ( $\sim 773 \text{ K}$ )、高压 ( $\sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 下,在  $\text{Fe}$  或  $\text{Ru}$  催化剂的作用下,氨的生成速率方能满足工业生产的需要。甲烷选择氧化制甲醇是热力学上相当有利的反应。但高度稳定的甲烷分子在常温下与氧气的反应速率极慢。在较高的温度和合适的固体催化剂的作用下,甲烷与氧气能够以一定的速率反应生成甲醇,但同时甲烷(或产物甲醇)氧化为一氧化碳或二氧化碳的反应速率可能更快,且热力学上生成一氧化碳和二氧化碳的反应也更为有利,这导致很难在保持较高的反应速率下还能获得较高的选择性。难以兼顾反应速率和目标产物的选择性是许多高难度选择性化学反应所面临的共性科学问题。要实现这类高难度化学反应的突破,需要使化学反应以可控的方式进行。显然,只有充分研究反应机理,找出提高或抑制各相关步骤速率的关键所在,才有可能使化学反应按照我们所希望的方向进行。

### 8.1.2 化学动力学的主要任务

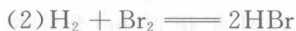
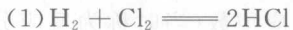
化学动力学从动态的角度由宏观唯象到微观分子水平探讨化学反应全过程。化学动力学的主要任务是研究化学反应过程的速率及化学反应过程中诸内因(结构、性质等)和外因(浓度、温度、介质、催化剂、辐射等)对反应速率的影响规律以及探究能够解释这种反应速率规律的可能机理。一方面,化学动力学为最优化反应过程、满足工业生产的需要和开拓新反应过程提供理论指导;另一方面,化学动力学学科的发展不断地深化人们对化学反应本质的认识。具体地说,化学动力学主要包含下列三个层次的研究内容:

#### 了解各种化学反应的速率以及浓度、温度、催化剂等各种因素对反应速率的影响

该方向的研究主要着眼于化学反应宏观唯象规律的研究。这方面的研究对于实际工业生产中反应条件的选择十分重要,同时这一方向的研究也极大地推动了对反应机理的认识。

#### 探明各种化学反应的机理

该方向的研究着重揭示各类化学反应从反应物到生成物所经历的反应途径和经由的反应中间体。一方面,探明反应机理,有助于充分理解浓度、温度等因素对不同反应的速率影响的差别的根源。如对于下列  $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$  的生成反应





虽然其计量方程式相似,但研究发现,在 700 K 以上这三个反应的速率与反应物浓度间的关系存在很大的差别,分别为

$$(1) r = k[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$(2) r = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}\right)}$$

$$(3) r = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

造成这一差别的原因只能从这三个反应经历不同的反应机理去理解。另一方面,认识了反应机理,就可以更好地控制反应,从而使化学反应按照我们所期待的那样发生。迄今为止,已证明反应机理的化学反应还相当有限。反应机理的研究是化学动力学的最主要的内容之一。

### 揭示分子结构和化学反应性能间的联系

化学反应涉及化学键的断裂和形成,理解分子结构和其化学反应性能间的关联性规律对于认识化学反应的本质具有重要意义。

## 8.1.3 化学动力学的发展简史

与化学热力学相比,化学动力学起步较晚,其理论也不像化学热力学那样成熟。总体上,化学动力学经历了从现象的观察和积累到理论的提出和不断完善,从宏观的测量到微观的探索的发展过程。化学动力学的发展大致上可分以下三个阶段:

### 19 世纪后半叶到 20 世纪初的宏观动力学阶段

该阶段主要针对动力学宏观唯象规律的研究,主要成就包括质量作用定律和 Arrhenius 公式。早期的化学动力学研究,可以追溯到 1850 年 Wilhelmy 关于蔗糖水解反应的研究,当时他曾得到一级反应速率关系。1864—1879 年间, Guldberg 和 Waage 在前人工作的基础上提出了反应速率和反应物浓度(当时称为有效质量)间的关系,即质量作用定律。在提出质量作用定律时,人们对基元反应与总包反应并没有清晰的认识,现在我们知道质量作用定律只适用于基元反应。另一方面,人们很早即开始研究温度对反应速率的影响, Arrhenius 在 van't Hoff、Hood 等人的工作的基础上,于 1889 年提出了著名的 Arrhenius 公式。Arrhenius 于 1903 年获 Nobel 化学奖,但并不是因为 Arrhenius 公式而是因为创立了电离学说, Arrhenius 公式经历了较长的时间才被广泛接受,并成为化学动力学中最重要的公式之一。在同一阶段, van't Hoff 引入了反应级数(当时称为反应分子数)的概念,因对化学动力学所作出的杰出贡献 van't Hoff 于 1901 年获 Nobel 化学奖。