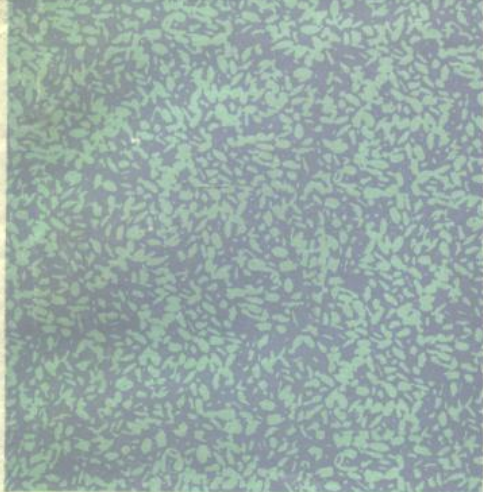
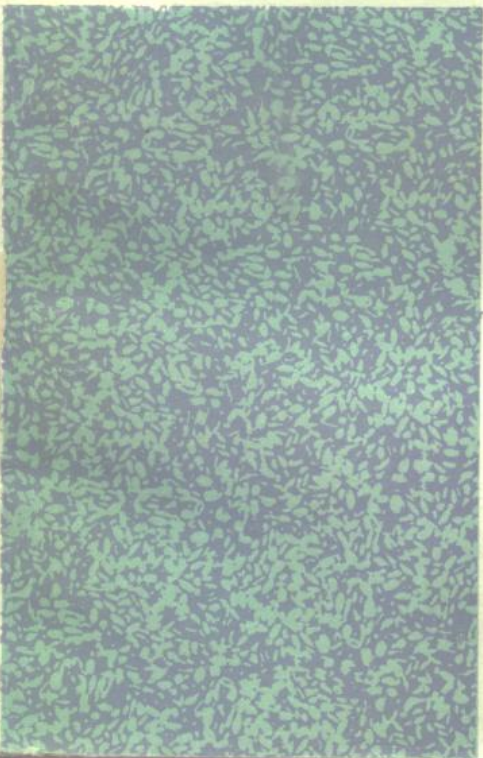




[日] 越山季一 著

物理化学 习题和题解 (中)



化学工业出版社

54.2055
655
:2

物 理 化 学

习题和题解(中)

(日) 越山季一 著

孙文粹、苏裕光、童安渝、杨德麟 译

210578/50



本书分上、中、下三册,中册共分三章,内容包括:反应速度,光化学,放射化学,高温化学,表面化学和胶体化学。

在本书的每章中,通常是先介绍物理化学的基础理论,然后是例题和题解。为了帮助读者加深理解,在各章末汇集了大量习题并附有解答。各章还有补充题,其答案放在书末,以便读者参考。

本书可供高等院校、中等专业学校师生以及各研究部门、工厂的科技人员参考。

全书由孙文粹(第9章)、杨德麟(第10章)、苏裕光、童安谕(第11章)译,由苏裕光同志整理。

物 理 化 学

演習と解法(中)

越山季一

物 理 化 学

习题和题解(中)

孙文粹、苏裕光、童安谕、杨德麟 译

责任编辑:李志清

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

冶金工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 787×1092¹/₃₂ 印张 10¹/₂ 字数 228 千字 印数 1—13,170

1984年12月北京第1版 1984年12月北京第1次印刷

统一书号 15063·3574 定价 1.50 元

前 言

本书是已经出版的物理化学习题和题解(上)的续篇。如同上卷前言所说,它是为了帮助理解物理化学理论及其应用而编写的。因而,选择了物理化学理论中在实际上特别需要探讨的一些问题,为了帮助理解这些问题而选择了很多例题和习题,并给出了详细的题解。所以,这本书可以作为大学本科以上学生的练习和课堂讨论用的教学参考书,也可作为生产工作者的参考书。

读者应当首先独立地对问题作出解答,然后再去参考书上的题解。在每章之后附有补充习题,在卷尾只给出了答案作为参考。

为方便起见,本书混用了国际单位和 cgs 单位,但在卷尾附有 cgs 单位对 SI 单位的换算表,以便需要时换算用。

在写这本书时,除了参考上卷列出的参考书外,还参考了许多其它书,在此,仅对作者致以深切的谢意。

热诚地欢迎读者对本书的错误给以指正。

这套物理化学习题和题解最初打算分上、下两册出版,但因篇幅较多,故决定分上、中、下三册出版。

最后,向对本书的问世给予了很多关照的内田老鹤圃新社的各位先生,特别是中村邦先生致以深切的谢意。

1979 年 8 月 9 日

著 者

3842A

目 录

第9章 反应速度	1
9.1 化学反应速度	1
9.2 一级反应	4
9.3 二级反应	8
9.4 三级反应	12
9.5 零级反应和分数级反应	16
9.6 反应级数的确定法	17
9.7 向正逆两方向进行的反应	21
9.8 竞争反应	26
9.9 连串反应	28
9.10 流动反应	31
9.11 温度对反应速度的影响	32
9.12 复杂反应	36
9.13 链反应	41
9.14 支链反应	44
9.15 爆炸反应	48
9.16 原子复合反应	50
9.17 溶液中的链反应	52
9.18 均相催化反应	55
9.19 酸碱催化反应	58
9.20 广义的酸碱催化剂	60
9.21 酶反应	63
9.22 金属离子和金属络合物的催化作用	68
9.23 非均相催化反应	71

9.24 朗格缪尔吸附等温方程式	72
9.25 在固体表面上的气体反应	74
9.26 催化反应的活化能	78
9.27 扩散定律	79
9.28 固体溶解反应	83
9.29 金属表面变化反应	86
9.30 化学反应的碰撞理论	88
9.31 一级反应的活化能	90
9.32 过渡状态理论	96
9.33 能面	100
9.34 溶液中的反应	105
9.35 离子反应	107
练习题 9	112
补充题 9	147
第 10 章 光化学,放射化学,高温化学	153
光 化 学	153
10.1 光化学当量定律	153
10.2 光化学反应机理	156
10.3 气相光化学反应	157
10.4 光增感反应	163
10.5 闪光光分解	166
10.6 冷光	168
10.7 固体的光化学变化	170
10.8 照像光化学	172
放 射 化 学	175
10.9 放射化学反应	175
10.10 G 值测定法	176
10.11 放射线反应实例	178
10.12 有机化合物水溶液的分解	181
10.13 热原子化学	183

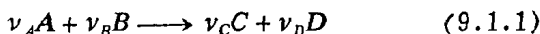
高 温 化 学.....	186
10.14 高温化学反应.....	186
10.15 有机化合物的高温氧化反应.....	187
10.16 自燃.....	191
练习题 10	193
补充题 10	212
第 11 章 表面化学,胶体化学.....	215
表 面 化 学.....	215
11.1 溶液的表面张力.....	215
11.2 吉布斯吸附等温式.....	217
11.3 粘附能和凝聚功.....	218
11.4 非溶性物质在水面上的扩散.....	220
11.5 非水溶性液体的单分子膜.....	222
11.6 累积膜.....	226
11.7 液体对固体的润湿.....	228
11.8 润湿与化学组成.....	231
11.9 表面活性剂.....	233
11.10 固体的吸附.....	236
11.11 吸着状态.....	244
胶 体 化 学.....	246
11.12 胶体状态.....	246
11.13 胶体粒子的沉降.....	247
11.14 胶体粒子的扩散.....	249
11.15 超离心分离.....	250
11.16 布朗运动.....	254
11.17 胶体粒子的光学性质.....	257
11.18 胶体溶液的粘度.....	261
11.19 胶体溶液的渗透压.....	266
11.20 胶体粒子的电性质.....	271
11.21 胶体粒子的沉淀.....	275

11.22 乳胶.....	279
11.23 胶束胶体.....	282
11.24 液晶.....	285
11.25 泡.....	290
11.26 空气溶胶.....	292
11.27 凝胶.....	295
练习题 11	298
补充题 11	317

第9章 反应速度

9.1 化学反应速度

以下述化学反应为例。



在这个反应中, A, B 随时间而减少, C, D 则随时间而增加。若设反应物质 X 的量为 n_X , 其化学计量数为 ν_X , 以 ξ 表示反应程度(extent of reaction)时, 对于微分量 $d\xi$ 而言, 按式(9.1.1)可得 A, B 的减量为 $dn_A = -\nu_A d\xi$, $dn_B = -\nu_B d\xi$, C, D 的增量为 $dn_C = \nu_C d\xi$, $dn_D = \nu_D d\xi$ 。

反应速度一般定义为反应程度的增加速度, 例如 D 的增量可表示如下。

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dn_D}{dt} \quad (9.1.2)$$

设此反应在一定体积下进行, 则可表示为 $\frac{n_D}{V} = C_D =$

$[D]$ (D 的浓度), 故

$$\nu_D = \frac{dC_D}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (9.1.3)$$

ν_D 一般就叫作 D 的反应速度, 确切说来应叫作浓度 D 的增加速度。若 D 的增加速度可用下式表示:

$$\nu_D = k[A]^{\alpha_1}[B]^{\alpha_2}\dots\dots \quad (9.1.4)$$

则该反应对物质 A 来说叫作 α_1 级, 对物质 B 来说叫作 α_2 级, 而整个反应就叫作 $(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots)$ 级。

当温度恒定时,比例常数 k 与反应物质的浓度无关,而叫作速度常数,相当于反应物质都是 1 个单位浓度时的反应速度。

在一般的化学反应式中出现的分子数并不一定和反应级数一致,很多都是经历几个基元过程来进行的,这些基元过程要由实验确定。基元过程根据反应的分子数目而叫作单分子,双分子,三分子反应等。当有若干个基元过程存在时,它的逆过程也要明确地编成号码,例如反应 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{HBr}$ 是由下述基元过程组成的。

基元过程	号码	速度常数
$\text{Br}_2 + \text{M} \longrightarrow 2 \text{Br} + \text{M}$	1	k_1
$\text{Br} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{H}$	2	k_2
$\text{H} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{Br}$	3	k_3
$\text{H} + \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	-2	k_{-2}
$2\text{Br} + \text{M} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$	-1	k_{-1}

○ $2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$: 已知实验结果可用

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

表示,故为一级反应。

○ $2 \text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$: 因它遵从

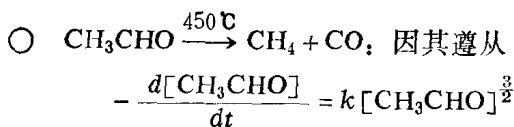
$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2,$$

故为二级反应。

○ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow{\text{苯中}} (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$: 因它遵从

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = -\frac{d[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}],$$

所以总反应为二级反应。



故为 $\frac{3}{2}$ 级反应。

反应级并不限于整数,有时也可以是零或分数。因为速度式是按和实验值完全相符而确定的,所以化学计量的反应式形式与反应级数之间并无必然联系。例如, N_2O_5 和 NO_2 的分解,其反应式虽相同,但反应级数却不一样。

$2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 的速度有三种表示方法: 即(1) N_2O_5 的消耗速度 $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$, (2) NO_2 的生成速度 $+\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$, (3) O_2 的生成速度 $+\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ 。因为 N_2O_5 的分解在 $10^{-3} \sim 10$ 大气压, 温度 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内由实验确定服从一级反应式的, 所以其速度可用下列三种形式的任一种表示。

$$(1) \quad -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$(2) \quad +\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{-2}[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$(3) \quad +\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_{-3}[\text{N}_2\text{O}_5]$$

从化学计量角度来说,自然是 $k_1 = \frac{1}{2} k_{-2} = 2 k_{-3}$ 。即在表示实验结果时必须说明应用的是哪一个速度式,由此也就确定了 k 值。

在化学反应中,也有很多反应并不是从最初的反应物直接转变成最终产物的简单过程,而是要经历若干个过程才能完成,其中的每个过程就叫作基元过程。例如,反应 $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow$

$2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 是由下列四个基元过程构成的:

- (1) $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$
- (2) $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5$
- (3) $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$
- (4) $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 3\text{NO}_2$

9.2 一级反应

对于一级反应来说, 反应速度的降低与反应物质的浓度成正比。

$$\text{A} \rightarrow \text{产物} \quad -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}] \quad (9.2.1)$$

设 A 的初始浓度为 a 摩尔·升⁻¹, 且 t 时间后变化 x 摩尔·升⁻¹, 则此时的浓度为 $(a-x)$ 摩尔·升⁻¹。代入式(9.2.1)则为:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \quad (9.2.2)$$

因 a 是常数, $-d(a-x)/dt = dx/dt$, 因此, 式(9.2.2)为

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (9.2.3)$$

$$\frac{dx}{a-x} = k dt \quad (9.2.4)$$

积分上式可得:

$$\left. \begin{array}{l} -\ln(a-x) = kt + c \\ t=0 \text{ 时 } x=0, \quad -\ln a = 0 + c \end{array} \right\} \ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (9.2.5)$$

即

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (9.2.6)$$

或者

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad (\text{变量表达式}) \quad (9.2.7)$$

$$(a - x) = ae^{-kt} \quad (\text{残量表达式}) \quad (9.2.7')$$

设 x 在 t_1 时为 x_1 , t_2 时为 x_2 , 则

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \lg \frac{a - x_1}{a - x_2} \quad (9.2.8)$$

由式(9.2,6)可知, 将 $\lg\left(\frac{a}{a-x}\right)$ 对 t 作图则得通过原点的直线, 其斜率即为一级反应的速度常数 k 。 k 的因次可用 (时间) $^{-1}$ 表示, 与浓度单位无关。

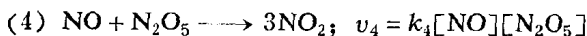
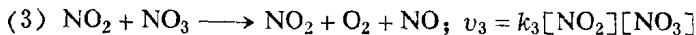
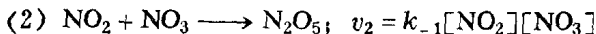
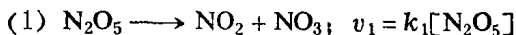
半衰期 初始浓度减少为一半的时间叫作半衰期 (half value period), 若以 $t_{\frac{1}{2}}$ 表示, 则由式(9.2.6)可得:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{\frac{a}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{2.303 \lg 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (9.2.9)$$

一级反应的半衰期与反应物质的初始浓度无关而为一定值, 这是一级反应的特点。

例 1 放射性元素的蜕变: 是典型的一级反应。

例 2 $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (气相或液相均相反应); 此反应看起来好象是 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 的二级反应, 但奥格(Ogg 1947 年)用同位素研究的结果确定它是由下述四个基元过程组成的一级反应。



其中, 反应(3)与其它基元过程相比, 其速度缓慢而决定此总反应的速度。这种基元过程的阶段叫作控制步骤 (rate

determining step). NO_3 和 NO 是不稳定的中间化合物, 尤其是 NO 可立刻与 N_2O_5 进行反应. 当反应在一般情况下进行时, 在稳定态下 NO_3 的浓度变化可视为零, 故

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} &= v_1 - v_2 - v_3 \\ &= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \\ &= 0\end{aligned}$$

因此,

$$[\text{NO}_3] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] / (k_{-1} + k_3)[\text{NO}_2] \quad (\text{a})$$

由(3)式生成的 NO 立即与 N_2O_5 作用, 而由(4)式反应又分解 1 个分子的 N_2O_5 , 所以结果等于分解 2 个分子的 N_2O_5 .

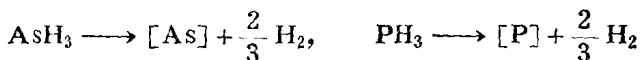
$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 2k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

将(a)的关系代入上式, 并设 $2k_1k_3/(k_{-1} + k_3) = k$, 则

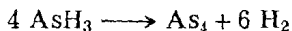
$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{2k_1k_3[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_3)} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

成为一级反应.

例 3 肼和磷的热分解: 这是由



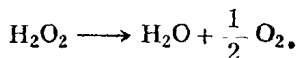
表示的一级反应. 似乎可认为是由



形式所表示的反应, 但实际上却是一级反应. 这是容器壁等呈催化作用的非均相反应, 而不是单纯的均相反应.

例 4 溶液中的反应:

[例题 9.1] 过氧化氢的分解:



该反应因器壁、尘埃、铂胶等的存在而能加速反应。此时严格地说虽不是均相反应,但 H_2O_2 的分解在任何情形下都是一级反应。当在催化剂存在下将一定量的 H_2O_2 稀溶液分解时可得到表 9.1 所列结果。试由这些数据求出速度常数。

表 9.1

时 间 (分)	0	5	10	20	30	50
分 解 H_2O_2 所 需 KMnO_4 的量(毫升)	46.1	37.1	29.8	19.6	12.3	5.0

解 H_2O_2 可按反应 $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$ 分解,残余的 H_2O_2 可用 KMnO_4 标准溶液进行测定。所以,被一定容积中的 H_2O_2 脱色的 KMnO_4 量与 H_2O_2 量成正比。因此将 $t_1=5$, $t_2=10$, $a-x_1=37.1$, $a-x_2=29.8$ 代入式(9.2.8),则得:

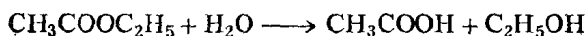
$$k = \frac{2.303}{10-5} \lg \frac{37.1}{29.8} = 0.0438$$

计算结果如表 9.2 所示。平均 $k=0.0437 \text{ 分}^{-1}$, 为一级反应。

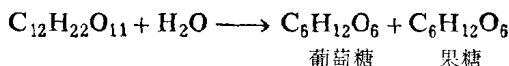
表 9.2

时 间 (分)	$a-x$	x	k	
0	46.1	0		平均 0.0437 分 ⁻¹
5	37.1	9.0	0.0435	
10	29.8	16.3	0.0438	
20	19.6	26.5	0.0429	
30	12.3	33.8	0.0440	
50	5.0	41.1	0.0444	

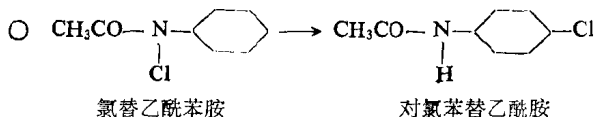
○ 酯的加水分解:



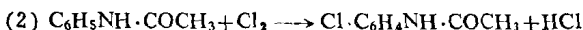
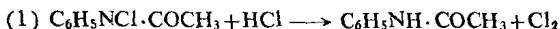
○ 砂糖的转化:



这两个反应在稀的水溶液中有 H^+ 存在时, 几乎能完全被加水分解。当水是大量时, 水量即使有很小变化, 其浓度仍可看作不变。再者, 酸作为催化剂在反应前后作用而不发生变化, 所以可以只考虑酯或砂糖的变化, 因而是一级反应。



此重排是在醋酸溶液中, 有 HCl 存在下发生的, 因此可看作是按下述两步反应进行的。



由于(2)式的反应进行迅速, 并立即将 HCl 游离出来, 所以 HCl 浓度保持一定, 而可看作只有氯替乙酰苯胺变化, 结果成为一级反应。

这些反应在理论上虽不是真正的一级反应, 但表观上也可以当作一级反应。这种现象就叫作假一级反应(pseudo 1 st order reaction)。

9.3 二 级 反 应

二级反应可以分以下两种情形进行研究。

(a) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{产物}$, 反应速度与反应物浓度的乘积成正比。

$$\frac{-d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}] \quad k = \frac{2.303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (9.3.1)$$

(b) $A \rightarrow$ 产物, 反应速度与其浓度的平方成正比。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (9.3.2)$$

式(9.3.1), (9.3.2)的推导方法如下。

(a) 设 A 、 B 的初始浓度分别为 a 、 b 摩尔·升⁻¹, 则

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

积分之,

$$\int \frac{dx}{(a-b)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \int \left[\frac{dx}{(b-x)} - \frac{dx}{(a-x)} \right] = \int k dt$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} &= kt + c \\ t=0 \text{ 时 } x=0, \quad \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} &= 0 + c \end{aligned} \right\}$$

由此,

$$k = \frac{1}{t} \times \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{2.303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (9.3.1)$$

(b) 设 A 的初始浓度为 a 摩尔·升⁻¹, 则

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

积分之,

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int k dt$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{a-x} &= kt + c \\ t=0 \text{ 时 } x=0, \quad \frac{1}{a} &= 0 + c \end{aligned} \right\} k = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a(a-x)} \quad (9.3.2)$$

当(a)项中 A 、 B 的初始浓度均为 a 摩尔·升⁻¹时, 则与(b)项一致。