

无机化学

INORGANIC CHEMISTRY

刘克本 主编

成都科技大学出版社

5.2.4
192

无机化学

刘克本主编

8/647/14

成都科技大学出版社

无机化学

刘克本 主编

成都科技大学出版社出版

四川省新华书店发行

成都科技大学出版社印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张 30.75 插页2

1987年7月第1版 1987年7月第1次印刷

印数1—4500 字数 710千字

ISBN7-5616-0052-6/0·2

统一书号: 13475·5 定价 4.25元

前 言

随着现代科学技术的发展,无机化学的领域在不断地向纵深开拓,并取得了许多新进展,在无机化学课程的教学中,应该有所反映。近年来,我们初步地调研了国内外无机化学教材的体系和内容的深广度,并根据全国工科化学教材指导委员会和应用化学专业教材编委会对无机化学课程的基本要求,编写了本教材,作为教材改革的一种探索和尝试。本教材从1984年开始,已在成都科技大学应用化学系、化工系和金材系等有关专业使用,并不断进行了修改。

本书以化学反应为主线,在化学反应原理及物质结构的基础上,将溶液中的化学反应分为四大类型:(一)质子转移反应,(二)沉淀反应,(三)电子转移反应,(四)电子共享反应;并将酸碱平衡、沉淀平衡、氧化还原平衡、配合平衡等内容贯穿于四大反应类型之中。同时应用热力学状态函数的基本性质和数据,从宏观角度认识无机物的性质和化学反应中的能量关系,以便学生能更好地掌握无机反应的规律性。在元素化学部分,我们对主族元素化学内容按化合物类型(如氢化物、卤化物、硫化物和含氧酸等)进行了重新组合,同时,适当加强了过渡元素化学。还大量删去了与中学重复的内容,避免了按周期系分族的繁琐阐述。我们自始至终注意了突出共性,照顾个性和知识适当更新,以利于教师精讲,学生有选择性地阅读参考材料,拓宽知识面。这种处理方法也是对元素化学教学内容改革的一种尝试。

全书分为三大部分:(一)化学反应原理及物质结构基础,(二)溶液中的化学反应,(三)元素化学等共计十五章。由刘克本主编,参加编写人员有:沈敦瑜(第一、二、三、七、八、九和十章)、杨国品(第四和五章)、宋庭跃(第六章)、刘预知(第十一和十二章)、张瑞璇(第十三、十四和十五章)。全书由串亚权主审。

书中的阅读材料和用小号字排印的内容为选读或自学内容;有*号的部分对工科专业不作要求。

本书可作高等工科院校应用理科及化工、轻工、材料、环境、生化等专业的无机化学教材,亦可供其它各类高等院校及成人教育有关专业教学中参考。

在教材编写过程中,许多兄弟院校的老师曾给予支持和鼓励。并得到成都科技大学无机化学教研室全体同志,特别是原教研室主任袁宏仪、陈鉴的支持和帮助,因此,本书实际上是教研室教师共同努力的结果。

由于编者水平有限,书中缺点错误之处,敬希读者批评指正。

编 者

1987年2月

目 录

I. 化学反应原理及物质结构基础

第一章 化学反应速率	(1)
1-1 化学反应速率的表示方法	(1)
1-2 反应机理	(3)
1-2-1 基元反应	(3)
1-2-2 过渡状态和反应的活化能	(4)
1-3 影响反应速率的因素	(7)
1-3-1 浓度对反应速率的影响	(7)
1-3-2 温度对反应速率的影响	(10)
1-3-3 催化剂对反应速率的影响	(12)
习题	(14)
第二章 化学反应的热力学基础	(17)
2-1 热力学第一定律	(17)
2-1-1 热力学常用术语	(17)
2-1-2 热力学第一定律	(19)
2-1-3 热力学第一定律在化学反应中的应用	(20)
2-2 热化学方程式和盖斯定律	(21)
2-2-1 热化学方程式	(21)
2-2-2 盖斯定律	(22)
2-3 焓和焓变	(23)
2-3-1 焓	(23)
2-3-2 焓变 (ΔH)	(23)
2-3-3 标准生成焓	(24)
2-3-4 键焓——焓变的微观意义	(25)
2-4 化学反应的自发性	(25)
2-4-1 自发过程和反自发过程	(25)
2-4-2 化学反应自发性的热力学判据——吉布斯自由焓变 (ΔG)	(26)
2-4-3 熵 (S) 和熵变 (ΔS)	(29)
2-4-4 Gibbs-Helmholtz 方程	(31)
习题	(33)
第三章 化学平衡	(36)
3-1 化学平衡的特征	(36)
3-2 平衡常数	(37)
3-2-1 理想气体状态方程和分压定律	(37)
3-2-2 化学平衡常数	(38)
3-2-3 平衡常数与自由焓变化的关系	(40)

3-2-4 多重平衡规则	(42)
3-3 化学平衡的移动	(42)
3-3-1 浓度对化学平衡的影响	(43)
3-3-2 总压力对化学平衡的影响	(43)
3-3-3 温度对化学平衡的影响	(44)
3-3-4 催化剂与化学平衡	(46)
3-4 化学平衡计算示例	∴ (46)
3-4-1 平衡常数的计算	(46)
3-4-2 化学平衡组成及转化率的计算	(48)
习题	(52)
第四章 原子结构和元素周期表	(56)
4-1 氢原子光谱和玻尔的原子结构理论	(56)
4-1-1 氢原子光谱	(56)
4-1-2 玻尔的氢原子模型	(58)
4-2 氢原子结构的现代理论	(60)
4-2-1 微观粒子运动的波粒二象性	(60)
* 4-2-2 薛定谔方程简介	(62)
4-2-3 波函数和原子轨道	(64)
4-2-4 量子数	(65)
4-2-5 径向分布函数和角度分布函数的图象	(68)
4-2-6 多电子原子的轨道能级图	(71)
4-3 多电子原子结构和周期表	(77)
4-3-1 原子核外电子排布的一般规律	(77)
4-3-2 核外电子排布和元素的分区	(81)
4-3-3 核外电子排布和周期表的关系	(82)
4-4 元素性质的周期性	(84)
4-4-1 原子半径	(84)
4-4-2 电离能	(86)
4-4-3 电子亲和能	(88)
4-4-4 元素的电负性	(88)
习题	(91)
第五章 化学键与分子结构	(94)
5-1 离子键和离子晶体	(94)
5-1-1 离子键的形成和特征	(94)
5-1-2 离子的结构特征	(95)
5-1-3 离子晶体	(98)
5-1-4 离子晶体的晶格能	(101)
5-2 共价键理论	(102)

5-2-1 键参数	(103)
5-2-2 价键理论	(105)
5-2-3 杂化轨道理论	(109)
5-2-4 价层电子对互斥理论	(113)
5-2-5 分子轨道理论	(119)
5-2-6 键的极性和分子的极性	(127)
5-2-7 原子晶体	(129)
5-3 金属键和金属晶体	(130)
5-3-1 金属键理论	(130)
5-3-2 金属晶体	(133)
5-4 分子间力和分子晶体	(134)
5-4-1 分子的极化与分子间力	(134)
5-4-2 离子的极化作用	(136)
5-4-3 氢键	(139)
习题	(141)
第六章 配位化合物	(144)
6-1 配位化合物的基本概念	(144)
6-1-1 配位化合物	(144)
6-1-2 配位化合物的组成	(145)
6-1-3 螯合物	(150)
* 6-1-4 特殊配位化合物	(152)
6-1-5 配位化合物的命名	(153)
6-2 配位化合物的立体构型、磁性及颜色	(154)
6-2-1 配位化合物的立体构型	(154)
6-2-2 配位化合物的磁性	(156)
6-2-3 配位化合物的颜色	(157)
6-3 配位化合物的价键理论	(158)
6-3-1 杂化轨道与配位化合物的立体构型	(158)
6-3-2 内轨型和外轨型配位化合物	(163)
6-4 配位化合物的晶体场理论	(166)
6-4-1 中心离子d轨道在晶体场中的分裂	(167)
6-4-2 八面体场中中心离子d电子的分布	(173)
* 6-4-3 晶体场稳定化能 (CFSE)	(174)
6-4-4 配位化合物的吸收光谱	(177)
习题	(179)

II. 溶液中的化学反应

第七章 质子转移反应	(181)
-------------------------	--------------

7-1 质子酸、碱的基本概念	(181)
7-2 酸碱反应——质子转移反应	(182)
7-3 水溶液中酸碱平衡的计算	(184)
7-3-1 水的离子积和溶液的pH标度	(185)
7-3-2 弱分子酸碱平衡(一元弱酸、弱碱的电离)	(186)
7-3-3 多质子酸碱平衡(多元酸的逐级电离)	(191)
7-3-4 离子酸碱平衡(盐类水解)	(194)
7-4 同离子效应和缓冲溶液	(201)
7-4-1 同离子效应	(201)
7-4-2 缓冲溶液——同离子效应的应用	(203)
7-5 非水溶液中的质子转移反应	(205)
习题	(207)
第八章 沉淀反应	(210)
8-1 难溶电解质沉淀的生成和溶解	(210)
8-1-1 溶度积	(211)
8-1-2 溶度积和溶解度的相互换算	(212)
8-1-3 溶度积规则	(214)
8-2 同离子效应和盐效应	(216)
8-2-1 同离子效应	(216)
8-2-2 盐效应	(218)
8-3 沉淀反应的应用	(220)
8-3-1 难溶金属硫化物沉淀的生成和溶解	(220)
8-3-2 难溶金属氢氧化物沉淀的生成和溶解	(223)
8-3-3 分步沉淀和沉淀转化	(225)
习题	(227)
第九章 电子转移反应	(230)
9-1 基本概念	(230)
9-1-1 氧化值	(230)
9-1-2 半反应和氧化还原电对	(231)
9-1-3 氧化还原反应方程式的配平	(232)
9-2 原电池和电极电势	(235)
9-2-1 原电池	(235)
9-2-2 电极电势	(236)
9-2-3 标准电极电势	(238)
9-2-4 影响电极电势的因素——能斯特方程及其应用	(242)
9-3 氧化还原平衡	(248)
9-4 元素电势图和 φ -pH图	(252)
9-4-1 元素电势图及其应用	(252)

* 9-4-2 φ -pH 图及其应用	(255)
9-5 电解	(258)
9-5-1 原电池和电解池	(258)
9-5-2 电解产物的判断	(260)
习题	(261)
第十章 电子共享反应	(265)
10-1 路易斯酸碱反应的类型	(265)
10-1-1 加合(广义的配合)反应	(265)
10-1-2 取代反应	(267)
10-2 过渡金属配合物的形成	(269)
10-3 配合物在溶液中的稳定性	(271)
10-3-1 稳定常数和不稳定常数	(271)
10-3-2 稳定常数和不稳定常数的应用	(273)
10-4 硬软酸碱原则与配合物稳定性的讨论	(278)
10-4-1 硬软酸碱原则	(278)
10-4-2 硬软酸碱原则在配合物稳定性上的应用	(280)
习题	(281)

III 元素化学

第十一章 主族元素 (一)	(284)
11-1 主族元素的单质	(284)
11-1-1 单质的晶体结构类型	(284)
11-1-2 单质的物理性质	(385)
11-1-3 单质的化学性质	(287)
11-1-4 对角线规则	(291)
11-1-5 主族元素单质的制备	(292)
11-1-6 非金属单质的分子结构	(293)
11-2 氢和主族元素氢化物	(295)
11-2-1 氢及氢能源	(295)
11-2-2 主族元素的氢化物	(299)
11-3 主族元素的卤化物	(309)
11-3-1 概述	(309)
11-3-2 卤化物的分类及其在周期系中的性质递变规律	(309)
11-3-3 卤化物的热稳定性	(311)
11-3-4 主族元素卤化物的水解	(312)
11-4 硫化氢和硫化物	(313)
11-4-1 硫化氢	(313)
11-4-2 硫化物	(314)

11-4-3 多硫化氢和多硫化物.....	(315)
阅读材料 I 单质硅、锗、硒——半导体材料.....	(316)
阅读材料 II 硼化物、碳化物、氮化物——新兴工程材料.....	(320)
习题	(323)
第十二章 主族元素 (二)	(326)
12-1 主族元素的氧化物.....	(326)
12-1-1 氧化物的组成、结构与分类.....	(326)
12-1-2 正常氧化物的性质.....	(327)
12-1-3 过氧化氢.....	(328)
12-1-4 过氧化物和超氧化物.....	(330)
12-2 主族元素的氧化物水合物.....	(332)
12-2-1 氧化物水合物的酸碱性——ROH 经验规则	(332)
12-2-2 碱的分类和性质.....	(333)
12-2-3 含氧酸的强度——鲍林规则.....	(333)
* 12-2-4 超酸.....	(334)
12-2-5 含氧酸的结构.....	(335)
12-2-6 含氧酸的性质.....	(337)
12-3 主族元素含氧酸盐的某些性质.....	(344)
12-3-1 含氧酸盐的溶解性.....	(344)
12-3-2 含氧酸盐的热稳定性.....	(344)
12-3-3 含氧酸盐的氧化还原性.....	(349)
12-4 硼的含氧化合物.....	(350)
12-4-1 氧化硼.....	(350)
12-4-2 硼酸.....	(350)
12-4-3 硼酸盐.....	(351)
12-5 硅的含氧化合物.....	(352)
12-5-1 二氧化硅.....	(352)
12-5-2 硅酸和硅胶.....	(353)
12-5-3 硅酸盐.....	(353)
12-6 锡和铅的重要化合物.....	(355)
12-6-1 氧化物和氢氧化物的酸碱性.....	(355)
12-6-2 Sn(II)的还原性和Pb(IV)的氧化性.....	(357)
12-6-3 锡盐和铅盐的水解.....	(358)
12-6-4 难溶铅盐.....	(358)
12-7 磷的含氧化合物.....	(358)
12-7-1 磷的氧化物.....	(358)
12-7-2 磷的含氧酸及其盐.....	(359)

12-8 砷、锑、铋及其重要化合物.....	(362)
12-8-1 砷、锑、铋的单质	(362)
12-8-2 砷、锑、铋的氧化物及其水合物	(363)
12-8-3 +5价化合物的氧化性, +3价化合物的氧化还原性	(364)
12-8-4 砷、锑、铋的盐	(365)
12-9 硫的含氧酸及其盐	(365)
12-9-1 亚硫酸及其盐	(365)
12-9-2 连二亚硫酸钠	(366)
12-9-3 硫酸及其盐	(367)
12-9-4 焦硫酸及其盐	(368)
12-9-5 硫代硫酸及其盐	(369)
12-9-6 过硫酸及其盐	(369)
12-9-7 连硫酸及其盐	(370)
12-10 稀有气体	(371)
12-10-1 稀有气体的结构和性质	(371)
12-10-2 稀有气体的用途	(372)
12-10-3 稀有气体的化合物	(373)
阅读材料III 分子筛	(374)
阅读材料IV 主族元素与环境污染	(375)
阅读材料V 主族元素与生命的关系	(379)
习题	(380)
第十三章 过渡元素 (一)	(384)
13-1 过渡元素引言.....	(384)
13-2 典型过渡元素的通性.....	(384)
13-2-1 原子半径和离子半径	(386)
13-2-2 氧化态	(387)
13-2-3 金属的化学活性	(388)
13-2-4 配位性及磁性	(389)
13-2-5 水合离子的颜色.....	(389)
13-3 铬分族	(390)
13-3-1 概述	(390)
13-3-2 铬的重要化合物	(392)
13-3-3 钼和钨的重要化合物	(397)
13-3-4 同多酸、杂多酸及其盐	(398)
13-4 第一过渡系的其它元素	(399)
13-4-1 钛、钒	(399)
13-4-2 锰	(407)
13-4-3 铁、钴、镍	(414)

习题	(424)
第十四章 过渡元素 (二)	(427)
14-1 铜族元素	(427)
14-1-1 铜族元素的通性	(427)
14-1-2 金属单质的性质和用途	(428)
14-1-3 铜和银的重要化合物	(429)
14-2 锌族元素	(436)
14-2-1 锌族元素的通性	(436)
14-2-2 金属单质的性质及用途	(437)
14-2-3 锌族元素的重要化合物	(438)
14-3 铬、镉、汞对环境的污染	(442)
14-3-1 含铬废水的处理	(442)
14-3-2 含镉废水的处理	(443)
14-3-3 含汞废水的处理	(444)
习题	(444)
第十五章 镧系元素和锕系元素	(446)
15-1 镧系元素的通性	(446)
15-1-1 氧化态的变化	(446)
15-1-2 原子半径和离子半径	(448)
15-1-3 离子的颜色	(449)
15-1-4 化学活泼性	(450)
15-2 镧系元素的重要化合物	(450)
15-2-1 氧化值为+3的Ln化合物	(450)
15-2-2 氧化值为+4的Ln化合物	(452)
*15-3 稀土元素的分离和应用	(453)
15-3-1 稀土元素的分离	(453)
15-3-2 稀土元素的应用	(455)
15-4 锕系元素概述	(455)
15-5 钍和铀的重要化合物	(456)
15-5-1 钍的重要化合物	(456)
15-5-2 铀的重要化合物	(457)
15-6 原子核反应与超铀元素	(458)
15-6-1 核反应的类型	(459)
15-6-2 人工核反应与超铀元素	(461)
习题	(462)
习题案答	(463)
附录	
附录一 本书采用的单位制	(465)

附录二	基本物理常数.....	(466)
附录三	常见物质的热力学数据(298.15K)	(467)
附录四	难溶化合物溶度积常数 (291~298K)	(473)
附录五	标准电极电势(298K)	(474)
附录六	一些常见配合物的稳定常数(293~298K)	(478)
附录七	希腊字母表	(480)
元素周期表		

I 化学反应原理及物质结构基础

第一章 化学反应速率

化学反应速率是指化学反应进行的快慢。

各种化学反应速率各不相同。物质燃烧、炸药爆炸、酸碱中和以及溶液中一些无机离子的反应，速率大多很快，甚至瞬间即可完成。常温下氮气和氢气化合成氨，氢气和氧气化合成水以及许多有机反应则十分缓慢。同一化学反应在不同条件下反应速率也不相同。

研究化学反应速率必须考虑时间因素和反应历程（反应所经历的具体步骤），揭示反应物质的结构与反应性能的关系，从而了解物质进行化学反应的内在依据。同时需要了解各种外界条件（浓度、压力、温度、催化剂）对反应速率的影响，以便能有效地掌握化学反应规律，创造条件，加速对我们有用的反应，减慢或阻止一些不利的化学反应的进行。

1-1 化学反应速率的表示方法

一个物质体系发生变化，必然表现为某个物理量在变化，这个物理量随时间的变化率就称为**速率**(Rate)。当物体作宏观机械运动时，它的空间位置随时间的变化率是该物体的位移速率。若物质体系发生化学反应，体系中各物质的量（摩尔）在改变，则化学反应速率可以定义为：**参加反应的反应物或生成物的浓度随时间的变化率**。这样定义的化学反应速率只涉及反应体系中任一组元（反应物或生成物）的浓度变化，又可称为**组元反应速率**。其单位一般用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如果反应速率较慢，时间单位还可使用分（min）或小时（h）。

对大多数反应来说，反应物或生成物的浓度随时间的变化往往不是线性关系，因此化学反应速率的表示方法有两种：

平均速率 ($\bar{v}$)、某一时间间隔内浓度变化的平均值。

$$\bar{v}(\text{反应物}) = - \frac{\Delta c(\text{反应物})}{\Delta t} = - \frac{\Delta[\text{反应物}]}{\Delta t} \quad (1-1)$$

或

$$\bar{v}(\text{生成物}) = \frac{\Delta c(\text{生成物})}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{生成物}]}{\Delta t} \quad (1-2)$$

因为反应物的浓度随时间增加而减少，反应速率习惯上用正值，故用反应物表示反应速率时表示式前应加负号。

瞬时速率(v) 反应在某一时刻的真实速率。

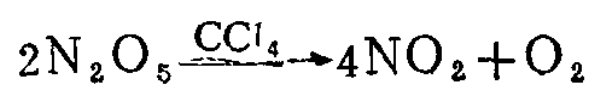
反应速率是随时间不断变化的, 平均速率不能真实地反映这种变化。如果时间间隔越短, 就越接近于某一时刻的真实速率。因此瞬时速率可以看成是 Δt 趋近于零时平均速率的极限。表示为:

$$v(\text{反应物}) = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c(\text{反应物})}{\Delta t} = -\frac{dc(\text{反应物})}{dt} \quad (1-3)$$

或
$$v(\text{生成物}) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c(\text{生成物})}{\Delta t} = \frac{dc(\text{生成物})}{dt} \quad (1-4)$$

瞬时速率可用作图法求得。

[例] N_2O_5 在 CCl_4 溶剂中按下式分解



298K时, 实验数据如下:

t/s	0	100	300	700	1000	1700	2100	2800
$c(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2.10	1.95	1.70	1.31	1.08	0.76	0.56	0.37

计算反应开始100秒内的平均速率和第1200秒时的瞬时速率。

解: (1) 100秒内的平均速率

$$\text{当 } t_1 = 0 \text{ 时, } c(\text{N}_2\text{O}_5)_1 = 2.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{当 } t_2 = 100 \text{ 秒时, } c(\text{N}_2\text{O}_5)_2 = 1.95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \bar{v}(\text{N}_2\text{O}_5) &= -\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} = -\frac{c(\text{N}_2\text{O}_5)_2 - c(\text{N}_2\text{O}_5)_1}{t_2 - t_1} \\ &= -\frac{1.95 - 2.10}{100} = 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 第 1200 秒时的瞬时速率

作图法: 以纵坐标表示 N_2O_5 的浓度, 横坐标表示时间, 用所给数据作图得一曲线。在横坐标上第 1200 秒处画一条平行于纵坐标的直线, 与曲线相交于 a 点。再通过 a 点作一切线, 该切线的斜率即为 1200 秒时的瞬时速率。见图 1-1。

$$\text{斜率} = -\frac{ob}{oc} = -\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt}$$

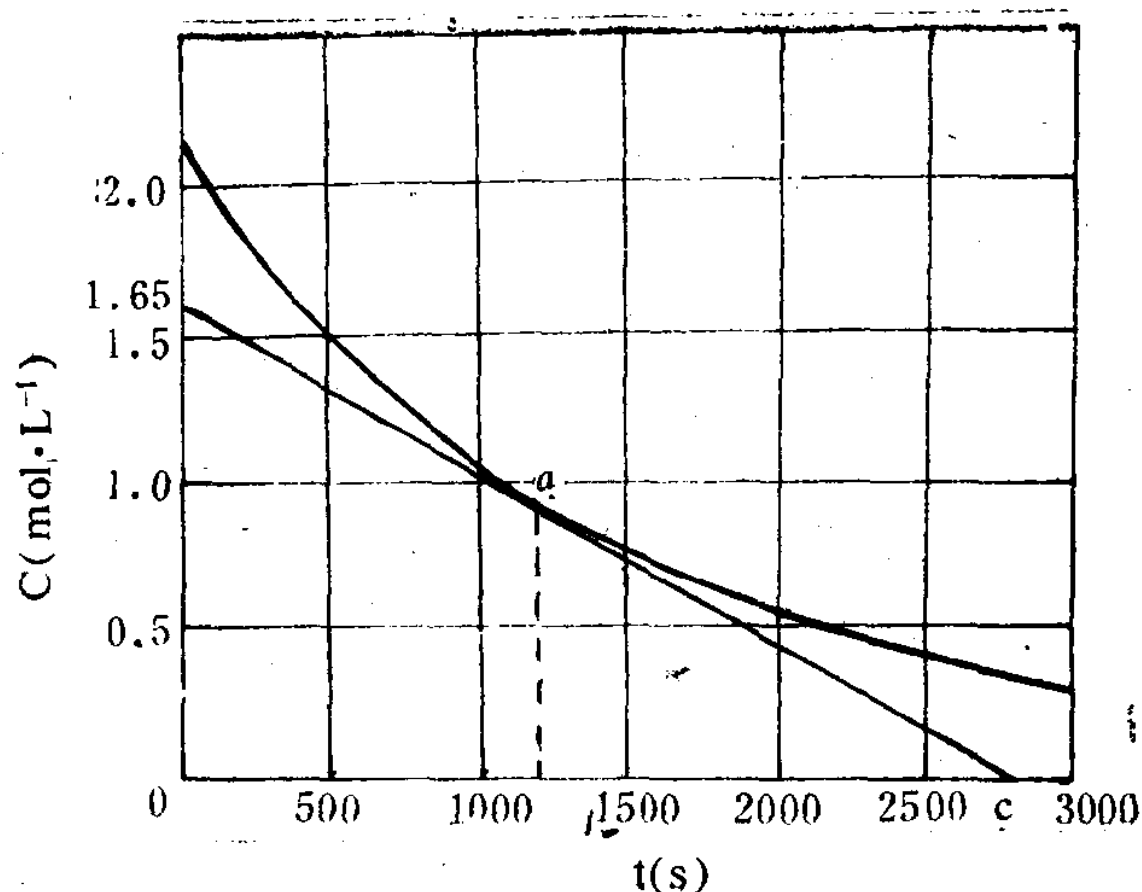


图 1-1 反应物浓度与时间的关系

$$v(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} = \frac{1.65\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2800\text{s}} = 5.89 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

必须注意：同一反应选用不同的物质来表示反应速率时，数值是不同的。它们的关系符合于反应式中各物质的计量系数比。对上例反应来说

$$v(\text{N}_2\text{O}_5) : v(\text{NO}_2) : v(\text{O}_2) = 2 : 4 : 1$$

$$\text{在1200秒时 } v(\text{NO}_2) = 2v(\text{N}_2\text{O}_5) = 1.18 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v(\text{O}_2) = \frac{1}{2}v(\text{N}_2\text{O}_5) = 2.95 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

可见，分别用三种物质表示同一反应的反应速率时，必有以下关系：

$$-\frac{1}{2} \frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} = \frac{dc(\text{O}_2)}{dt}$$

$$\frac{5.89 \times 10^{-4}}{2} = \frac{1.18 \times 10^{-3}}{4} = \frac{2.95 \times 10^{-4}}{1} = 2.95 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

对一般反应 $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$

$$v(\text{A}) : v(\text{B}) : v(\text{C}) : v(\text{D}) = a : b : c : d$$

$$-\frac{1}{a} \frac{dc(\text{A})}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc(\text{B})}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc(\text{C})}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc(\text{D})}{dt}$$

因此，用反应式中任何一种物质浓度随时间的变化率都可表示同一反应的速率。采用哪种物质可任意选择，但通常采用的是容易测定的那一种。

1-2 反应机理

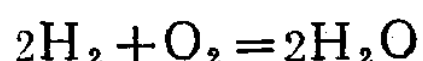
为什么有的化学反应快，有的化学反应慢？化学反应是变革分子的过程，为了从事物内部来探讨化学反应快慢的本质原因，必须研究反应发生的过程及在此过程中伴随发生的能量变化。

1-2-1 基元反应

一个配平的化学反应方程式指出了反应物和产物是什么以及各物质之间的计量关系，但它不能告诉我们：化学反应发生的实际过程。**化学反应经历的过程或途径叫反应机理(Reaction Mechanisms)或反应历程。**

大量的实验事实表明，许多化学反应并不是简单地一步就能完成的，它们往往是分步进行的。在反应过程中，由反应物（包括分子、原子、离子和自由基）一步就能直接转化成生成物的反应称为**基元反应(Elementary Reaction)**。由一个基元反应构成的化学反应称为**简单反应**，而由两个或两个以上的基元反应构成的化学反应称为**复杂反应**。表面上看起来很简单的反应，实际上也可能是复杂反应。例如大家所熟悉的氢和氧生成

水的反应:



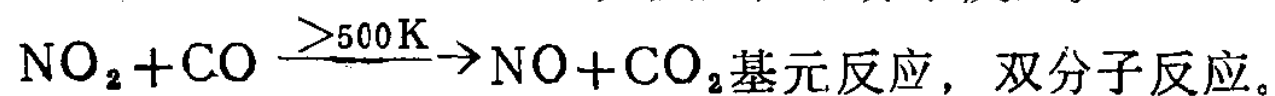
经研究证明, 这个反应是由许多基元反应组成*。如:



这就说明一个反应往往遵循着比总反应方程式所表示的更为复杂的途径。因此, 可以认为, 反应机理实际上就是构成一个总反应的许多基元反应的集合。

基元反应的反应方程式中, 分子式前面的系数就是参加反应的分子数。复杂反应的方程式中, 分子式前的系数只是该化学反应各物质的计量系数, 不能代表参加反应的分子数。

例如: $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ 基元反应, 双分子反应。



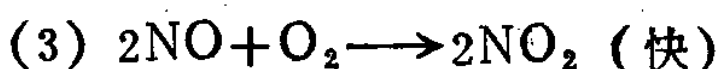
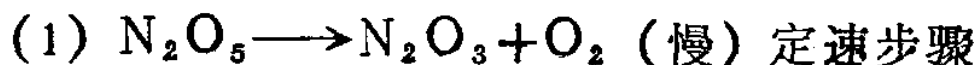
$2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 复杂反应, 不是双分子反应。

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$ 复杂反应, 不是四分子反应。

复杂反应的化学反应速率由组成该反应各基元反应中速率最慢的一步决定。这一步称为该复杂反应的**定速步骤**。

例如: $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

反应分三步:



第一步反应速率控制了总反应速率。因此, 研究基元反应对我们认识反应机理, 研究化学反应速率有十分重要的意义。

1-2-2 过渡状态和反应的活化能

化学反应发生的先决条件是反应物分子之间的相互碰撞。碰撞频率越高, 反应进行得越快。但并非反应物分子间的每一次碰撞都能发生化学反应, 就气体反应来说, 在亿万次碰撞中, 只有少数具有比平均能量高得多的高能量分子碰撞时, 才能发生化学反应。这种能够发生化学反应的碰撞称为**有效碰撞**(Effective Collision)。能发生有效碰撞的分子称为**活化分子**(Activated Molecule)。活化分子的最低能量与反应物分子平均能量之差称为**活化能**(Activated Energy)。图1-2表示一定温度下气体分子能量的分布情况。图中, 能量分布曲线上的任一点其横坐标是分子所具有的能量(动能), 点的纵坐标表示具有这种能量的分子占气体分子总数的百分数。曲线和横坐标包括的面积

* 在氢和氧生成水的各基元反应中, H、O、OH、HO₂这些粒子叫自由基, 它们含有未成对电子。自由基非常活泼, 只能暂时存在。