

气体化学 反应动力学

B. H. 康德拉季耶夫

科学出版社

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

В. Н. КОНДРАТЬЕВ 著

Академия Наук СССР

內 容 簡 介

本书以巨大篇幅,在全面論述化学动力学普遍性規律的基础上,根据大量現代材料探討了气体化学反应动力学,不仅总结了現代气体化学反应动力学的研究工作,并且拟出了在这个领域中进一步发展的途径,內容极为丰富。

书中主要討論了热反应,特別指出其中的基元化学行径;此外还討論了光化反应、在气体放电中进行的化学反应、輻射化学反应的一部分以及燃烧反应动力学等。

气体化学反应动力学

В. Н. 康德拉季耶夫 著

刘 巽 俊 譯

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1963 年 11 月第 一 版

书号: 2845 字数: 743,000

1963 年 11 月第一次印刷

开本: 787 × 1092 1/18

(京) 0001—2,650

印张: 32 1/3 插頁: 3

定价: 5.40 元

08250

序

本书专门讨论现代的气体化学反应动力学，这门科学是物理化学和理论化学中发展最迅速的重要部门之一。本书除了讨论热反应以外，还讨论光化反应、在放电中进行的化学反应以及辐射化学反应的一部分。在气体化学反应动力学方面，已经积累了大量资料，并且还在不断积累着。这些资料亟需进行概括，需要对动力学的各方面的研究作些总结，并拟定其进一步发展的道路。这是本书的主要任务，但所探讨的问题并不是可以完全解决的。有时候，作者不得限于尽可能客观地阐述某些问题，因为这些问题尚需要大家合作进行深入的实验研究和理论探讨。所以要这样做，是由于批判地研究现有资料的结果，暴露了某些公认的概念和化学过程的处理方法有明显的缺点。

这特别是指热反应中的基元化学行径而言，本书有专门一章和其他章节的大部分篇幅来讨论这一问题。在相应的章节中，还要讨论光化反应和气体放电化学反应中的基元行径，而且特别注意分子的光化活化和电活化问题。

必须肯定，基元化学行径不论在理论方面，还是在实验方面都研究得很不够。其中应该指出，把关于活化络合物的理论应用于无活化作用的反应时，是不能令人满意的，因为这时活化络合物的概念本身丧失了普遍的意义。大多数反应中，基元行径的本性和速度的实验研究情况也不能令人满意。

其次，下列问题需要作（较迄今所做的）更详细的研究：单分子反应理论，特别是关于分子碰撞时的活化和去活问题，以及关于反应气体中麦克斯韦-玻耳兹曼能量分布的保持问题。

现代链式反应理论在其形式动力学部分已经完成了逻辑严整的公式表述，但当从形式动力学转到具体反应的化学历程时遇到了一系列困难，这些困难是因为下述这些问题研究得不够所引起的，如多相因素在链式反应发展中的作用，单相催化和简单分支的实质，各个基元过程的速度等。所有这些问题都需要作进一步的实验研究。

关于与火焰传播理论有关的燃烧反应动力学及其历程以及火焰中的平衡问题，显然也处于不能令人满意的状态。

本书共分十章。第一章叙述化学反应普通动力学的规律性，讨论简单反应、复杂反应和化学平衡。第二章是关于反应的化学历程问题。这章中讨论反应历程的实验研究方法、关于中间物质问题以及自由原子和自由基的反应问题。第三章阐述基元化学过程的理论，包括碰撞理论和过渡态法。在第四章中讨论各种类型的双分子反应，以及关于这些反应的速度与反应粒子的结构之间的关系问题，而第五章讨论单分子反应和三分子反应。第六章探讨互相碰撞的分子之间的能量交换问题，它在热活化和热去活过程中起着主要作用。在第七章中讨论光化反应。第八章讨论放电中的

反应,同时簡略地闡述輻射化学反应(这可能与其日益增长的作用尚不适应)。第九章致力于鏈式化学反应。最后的第十章为火焰中的反应动力学,在这一章中也討論火焰中的平衡問題。

本书的对象是化学专家和相邻部門(燃烧过程,气体放电的物理学和化学,高空大气的物理学和化学)的科学工作者。此书也可作为研究生的参考书。为易于研究資料起見,本书中也提供了有关普通动力学、热力学和燃烧理論的必要知識。

本书的第三章以及第四、五、六、八章的个别小节是索科洛夫(Н. Д. Соколов)所写。本书的个别几章曾由沃耶沃茨基(В. В. Воеводский)、納尔班江(А. Б. Налбандян)、薩亚索夫(Ю. С. Саясов)、索科利克(А. С. Соколик)、塔利罗泽(В. Л. Тальрозе)等加以审閱,并提供了宝贵的意見,作者对他們謹致深切的謝意,作者也向格拉馬特奇科夫(В. Д. Грамматчиков)和康德拉季耶夫(Е. И. Кондратьев)致謝,他們曾为手稿的付印付出了巨大的劳动。

苏联科学院院士 В. Н. 康德拉季耶夫

1957年4月

目 录

20574/22

序.....	ix
第一章 化学反应的一般动力学规律性.....	1
§ 1. 反应速度, 简单反应的动力学类型.....	1
反应速度.....	1
简单反应的动力学类型.....	4
§ 2. 化学平衡.....	6
平衡常数.....	6
热力学诸关系式.....	9
阿雷尼乌斯定律.....	17
§ 3. 复杂反应.....	20
连串反应.....	20
似稳定浓度法.....	24
平行反应.....	26
共轭反应, 化学诱导.....	28
单相催化.....	30
最终产物的催化.....	34
第二章 化学反应历程.....	38
§ 4. 化学反应历程的实验研究方法.....	38
化学反应的单相阶段和多相阶段.....	38
示踪原子法.....	41
反应的宏观动力学规律及其化学历程.....	49
§ 5. 中间物质.....	53
稳定中间物质.....	53
不稳定中间物质.....	57
§ 6. 自由原子的反应.....	64
高真空焰中的反应, 反应 $M + HgX_2$	64
反应 $M + X_2$	66
反应 $M + HX$	68
反应 $M + RX$ 以及其他反应.....	69
氢原子的反应.....	70
氧原子的反应.....	74
卤素原子的反应.....	76
活性氮和氮原子的反应.....	77
§ 7. 自由基的反应.....	78
自由基的获得.....	78
各种基的反应.....	80
络基.....	84

06620

第三章 基元化学过程理論	86
§ 8. 基元化学过程統計理論的前提	86
量子力学的基本概念	87
絕热过程和非絕热过程	91
核运动的經典处理	93
反应体系中保持麦克斯韦-玻耳茲曼分布的条件	96
§ 9. 碰撞的气体分子运动理論	100
有效橫截面	100
单位時間內的彈性碰撞数	101
双分子基元反应的速度	104
內自由度的考虑	105
§ 10. 原子体系的势能	108
势能面	108
活化能的数值估計	112
活化能与反应热間的关系	115
§ 11. 三原子反应中能量轉化的定性探討	119
斜角坐标的引用	119
二原子分子与原子之間的反应	120
反应 $H_2 + H$	122
三个原子的碰撞	124
§ 12. 过渡态(活化絡合物)法	124
基本方程的推导	124
活化自由能	130
实验活化能的引用	131
“e” 前因子的計算公式	134
反应速度与反应分子同位素成分的关系	138
通过系数	140
隧道效应修正	141
气体分子运动論的公式与过渡态法公式的比較	142
基元反应速度的量子力学处理	145
§ 13. 非絕热反应	148
势能綫的不相交	148
非絕热跃迁的几率	151
非絕热跃迁对反应速度的影响	154
第四章 双分子反应	157
§ 14. 化合反应 $A + B = AB$	158
准分子的穩化	158
原子的复合	159
基的复合	164
原子或基向多鍵或共軌鍵系的化合反应	168
飽和分子的締合	173

§ 15. 置换或交换反应 $A + BC = AB + C$, 互换反应 $AB + CD = AC + BD$ 及其	
他双分子反应	175
原子与分子的反应	175
基与分子的反应	183
基与基或基型分子与基型分子間的置换反应	186
互换反应 $AB + CD = AC + BD$ 及某些更复杂的反应	187
§ 16. 置换反应速度与反应分子结构的关系	187
第五章 单分子和三分子反应	195
§ 17. 单分子反应理論	195
高压和低压下的反应速度	195
欣謝耳伍特理論	197
卡塞耳理論	200
兰道理論	203
单分子反应的“平衡理論”	203
斯累特理論	205
§ 18. 实验資料	209
“ e ” 前因子值 (A)	210
单分子反应的活化能	213
低压区中的反应速度	215
杂质的影响	218
活性杂质	220
§ 19. 三分子反应	221
三元碰撞数	222
非环状三分子絡合物中的反应	224
环状三分子絡合物中的反应	226
沿多鍵的复合和化合	229
第六章 分子碰撞时的能量交换	241
§ 20. 平动能和轉动能的轉化	241
平动能到平动能和平动能到內能的轉化	241
平动能与轉动能的交换	243
研究分子碰撞时能量交换过程的分光方法	249
§ 21. 振动能的轉化	251
平动能到振动能及其相反的轉化	251
振动能交换的实验研究. 超声的色散和吸收	255
振动能交换几率的温度关系	264
放电条件下振动能的散逸	268
电子激态分子振动能的轉化	271
单分子反应中的能量交换	275
三元碰撞时分子的穩化	278
强振动分子与具有一个振动量子的分子的振动能交换的几率	279
第七章 光化反应	283

§ 22. 分子的光化活化	283
伦伯特-贝尔定律	283
初步光化行径	285
§ 23. 光化反应的二步过程	293
原子和基的情况下的二步过程	293
在激态分子参与下进行的二步过程	295
萤光的发生。亚稳分子	296
萤光的熄灭	297
萤光熄灭理论	300
§ 24. 光化敏化	304
卤素的光敏作用	304
汞的光敏作用	306
§ 25. 光化反应的量子产量	313
基本光化定律	313
量子产量与波长的关系	314
§ 26. 光化反应的温度系数及其历程	315
温度系数	315
温度系数等于 1 的反应实例	316
由 H_2 和 Br_2 合成 HBr 的反应	318
光化反应的极限	321
第八章 放电中的化学反应	323
§ 27. 放电中的活化	323
电子冲击对原子和分子的激发。激发函数	323
电子冲击对原子和分子的电离	332
电子冲击下分子振动和转动的激发	337
电子冲击下负离子的生成	339
§ 28. 高速离子和原子轰击下的活化	343
原子和分子在与高速离子和原子碰撞时的激发	343
原子和分子在与高速离子和原子碰撞时的电离	345
高速离子和原子冲击下激发和电离的机理	348
离子的转荷作用	351
高速离子冲击下分子的离解	355
与质子或 H 原子的转移有关的过程	358
§ 29. 放电的型式	360
无声放电。火花放电	360
辉光放电	362
弧光放电	365
§ 30. 放电中的化学反应以及这些反应的产量	366
臭氧的制取	366
从氮和氦合成氨	368
从甲烷制取乙炔	369

§ 31. 在贯穿辐射作用下进行的化学反应(辐射化学反应)	375
α 粒子的活化作用	375
β 辐射	377
γ 辐射	378
中子	379
辐射化学反应的离子产量	382
第九章 链式反应	389
§ 32. 简单链式反应	389
复杂反应的两种类型: 非链式反应和链式反应	389
氯与氢的反应	394
§ 33. 链式反应的形式动力学	397
平均链长	397
链随时间的发展	398
§ 34. 链的引发	400
活性中心在气相中的热发生	400
活性中心在气相中的化学发生	403
壁面上链的引发	407
§ 35. 链的终止	407
链的体积终止	407
壁面上链的终止. 反应的扩散区和动力学区	408
稳定链式反应速度	410
§ 36. 分支链	412
分支链长	412
界限现象. 发火半岛	413
链式反应速度的温度关系	417
链的相互作用. 简併分支	418
§ 37. 链式反应的宏观阶段	421
§ 38. 模式反应——氢燃烧反应	424
反应的历程	424
低压下的反应动力学	427
发火上限和下限	430
诱导期	431
考虑烧失的反应动力学. 反应的宏观动力学规律	434
第三发火界限	435
关于烟氧化和燃烧的历程	437
第十章 燃烧过程	442
§ 39. 自燃	442
链爆炸	442
热爆炸	443
混合气的热面点火	449
二段自燃	451

絕热爆炸	452
燃烧不完全的考虑	453
§ 40. 燃烧預先未混合气体的火焰	457
高真空焰	457
二硫化碳的冷焰	461
热扩散焰	464
§ 41. 在預先配制的混合气中燃烧的火焰	468
真空焰	468
热焰	472
本生焰	474
关于火焰中的热力学平衡	475
冷焰	479
§ 42. 火焰的传播	483
正常燃烧速度	483
溫度場与浓度場的相似	486
第一火焰热传播理論	489
路易士和埃耳貝理論	492
泽利多維奇和弗兰克-卡麦涅茨基理論	493
火焰传播理論的进一步发展	501
火焰的扩散传播	508
等溫条件下火焰的扩散传播	510
賴福特和皮茲理論	513
万-提蓋倫理論	518
火焰传播界限	520
§ 43. 爆震	525
参考文献	536
人名索引	562
术语索引	571

第一章 化学反应的一般动力学规律性

§ 1. 反应速度. 简单反应的动力学类型

反应速度 化学反应速度决定于反应物质(或反应产物)的浓度随时间的变化. 浓度通常用单位体积中该物质的克分子数来度量,其量为

$$c = \frac{\nu}{V} \text{ 克分子/厘米}^3, \quad (1.1)$$

[V ——体积(厘米³)]或用单位体积中的分子数

$$n = cN_A \text{ 分子/厘米}^3 \quad (1.2)$$

($N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ 为每克分子的分子数,即阿佛伽德罗常数). 有时也用单位体积中该物质的质量,即此物质的密度

$$\rho = mn = cM \quad (1.3)$$

(m ——该物质分子的质量, $M = mN_A$ ——它的分子量)作为浓度的尺度,浓度也有用该物质的分压力

$$p = nkT = cRT = \frac{\rho}{M} RT \quad (1.4)$$

来度量的.

设某一反应物质的浓度在某一时刻 t 等于 c , 在下一时刻 $t + \Delta t$ 等于 $c + \Delta c$, 则可取量

$$\bar{w} = - \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

作为 $t \rightarrow t + \Delta t$ 时间间隔内的平均反应速度的尺度. 当 $\Delta t \rightarrow 0$ 时, 上式所趋近的极限就是该时刻的反应速度,

$$w = - \frac{dc}{dt}. \quad (1.5)$$

如果反应速度用某一反应产物浓度 c' 的变化来表示, 则与(1.5)相对应可得

$$w = \frac{dc'}{dt}. \quad (1.6)$$

表达式(1.5)和(1.6)是单位体积中浓度的变化. 在整个体积 V 中该物质(在单位时间内)浓度的变化称为总和反应速度, 它显然决定于方程

$$W = - \int \frac{dc}{dt} dV, \quad (1.7)$$

如果在整个体积的所有各部分, 反应速度均相同, 则方程(1.7)可以写成

$$W = - \frac{dc}{dt} V = wV. \quad (1.7a)$$

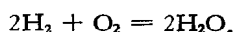
可以取任一种反应产物的浓度变化作为反应速度的尺度。现在我們討論一下物質 $A_1, A_2 \cdots$ 等(始态物質)轉变为物質 $A'_1, A'_2 \cdots$ (反应产物)的反应。这个反应可用如下的方程,即所謂化学計算方程来表示:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \cdots, \quad (1.8)$$

或

$$\sum \nu_i A_i = \sum \nu'_k A'_k. \quad (1.8a)$$

量 ν_i 和 ν'_k 称为反应的化学計算系数,并用与对应始态物質在該反应中所消耗的克分子数以及对应反应产物在这时所生成的克分子数成正比的数字(ν_i 和 ν'_k)来表达¹⁾。例如,由氢氧两元素生成水的反应的化学計算方程可以写成



于是,氢、氧和水的化学計算系数将等于²⁾

$$\nu_{H_2} = 2, \quad \nu_{O_2} = 1 \text{ 以及 } \nu_{H_2O} = 2.$$

包含两克分子(或两体积)氢和一克分子(一体积)氧的混合气,或者更普遍地說各始态物質的克分子数与 $\nu_1: \nu_2: \cdots$ 成比例的混合气,称为化学計算混合气,而这种混合气中始态物質的初始浓度称为化学計算浓度。化学計算混合气与其他成分混合气(例如等分子混合气 $H_2 + O_2$)不同之处,在于在一定的反应进行条件下,常常可能把所有始态物質完全轉变成反应产物。

从系数 ν_i 和 ν'_k 所表达的反应的化学計算关系式可知,反应結果始态物質和反应产物浓度的变化应与对应的化学計算系数成正比,即

$$-\Delta c_1: -\Delta c_2: \cdots: \Delta c'_1: \Delta c'_2: \cdots = \nu_1: \nu_2: \cdots: \nu'_1: \nu'_2: \cdots;$$

由此可得

$$-\frac{\Delta c_i}{\nu_i} = \frac{\Delta c'_k}{\nu'_k},$$

于是可把反应速度的表达式写成

$$w = w_i = w_k = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\nu'_k} \frac{dc'_k}{dt}. \quad (1.9)$$

表达式(1.9)与(1.5)和(1.6)不同之处只是多了一个常数因子 $\frac{1}{\nu_i}$ 或 $\frac{1}{\nu'_k}$, 因此这三个表达式中任意一个都是該反应速度的尺度。从(1.9)可知,以任一种始态物質或反应产物分摊到对应的单位化学計算系数的浓度变化,来确定反应速度时,不管选择那一种物質进行計算,均可得到同样的反应速度值。

給定化学反应的速度依赖于反应物質的浓度、温度、压力、介质的物理化学性质(例如,当反应在溶液中进行时,即为溶剂的性质)以及其他各种条件。反应速度与反

1) 化学計算系数与反应物質(和反应产物)的体积 $\nu_i(\nu'_k)$ 成正比。实际上,令 $p_i V = p \nu_i$ (p 为总压力), 因为 $p_i V = \nu_i R T$ 和 $PV = \sum \nu_i R T$, 就有 $\nu_i = \frac{\sum \nu_i}{V} \nu_i$, 即 $\nu_i \sim \nu_i$ 。这里的符号 $\sim$ 表示比例性, 下同。

2) 若把反应式写成 $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$, 则得另一些化学計算系数值, 即 $\nu_{H_2} = \nu_{H_2O} = 1$ 以及 $\nu_{O_2} = \frac{1}{2}$ 。

应物质浓度的关系决定于质量作用定律. 这条定律首先由古耳德貝尔格 (Guldberg) 和瓦格 (Waage)^[36] (1867) 作出确切的公式表述, 按此定律, 化学反应速度与反应物质浓度的乘积成正比, 对于化学计算方程 (1.8) 所表达的反应来说, 可写出

$$w = k c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \cdots = k \prod_i c_i^{\nu_i}. \quad (1.10)$$

比例系数 k 称为反应速度常数或比反应速度, 即为每一种反应物质的浓度均等于 1 时的反应速度.

与古耳德貝尔格和瓦格无关, 福恩德勒 (Pfaundler)^[36] (1867) 根据气体分子运动论, 并借助于分子碰撞数的计算, 也得到了质量作用定律. 根据此理论, 物质 A_1 (浓度 c_1) 的 ν_1 个分子与物质 A_2 (浓度 c_2) 的 ν_2 个分子等等同时碰撞的数目, 与乘积 $c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \cdots$ 即与量 (1.10) 成正比. 由此可以得出相反的结论: 在一个阶段内, 即在 $\nu_1 + \nu_2 + \cdots = \nu$ 个分子碰撞时同时发生的相互作用中进行的反应, 其速度应由质量作用定律来表达. 这样的反应称为简单反应. 与此相应, 简单反应还可以这样来定义: 反应速度用质量作用定律来表达的化学反应, 称为简单反应. 但是, 下面我们将看到, 简单反应的这个特征只是必要, 而非充分, 因为有不少这样的情况: 反应速度服从质量作用定律, 但反应实际上却是分几个阶段进行的, 即是复杂反应.

同时参加反应的分子数 ν 决定了反应的化学计算级数. $\nu = 1$ 的反应即为一级反应, 当 $\nu = 2$ 时为二级反应, $\nu = 3$ 时为三级反应, 以此类推. 按照范·霍夫^[37] (1884) 提出的“反应自然分类法”, 一级反应称为单分子反应, 二级反应称为双分子反应, 三级反应称为三分子反应.

对反应速度与每一种反应物质浓度的关系进行实验研究, 即可确定反应的级数. 这时一般采用如下的方法. 取某一种物质, 例如物质 A_1 的浓度大大低于其他物质的浓度, 即 $c_1 \ll c_2, c_3, \cdots$. 这时, 所取的数量大、有剩余的各种物质的浓度, 在反应的进程中, 实际上保持不变, 因此可认为反应速度等于 $w_1 = k_1 c_1^{\nu_1 \dagger}$, 其中 $k_1 = k \cdot c_2^{\nu_2} \cdot c_3^{\nu_3} \cdots = \text{常数}$. 在各种不同的 c_1 (而其他物质浓度不变) 下测量速度 w_1 即可求得 ν_1 值, 它称为对物质 A_1 的反应级数. 其次, 在 $c_2 \ll c_1, c_3, \cdots$ 条件下进行反应, 在各种不同的 c_2 下, 测出反应速度 $w_2 = k_2 c_2^{\nu_2}$ ($k_2 = k \cdot c_1^{\nu_1} \cdot c_3^{\nu_3} \cdots = \text{常数}$), 即可求得 ν_2 , 即对物质 A_2 的反应级数, 其余依此类推. 结果可求出全反应级数或总和反应级数 $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \cdots$.

常常有这样的情况: 实际 (动力学的) 反应级数与从化学计算反应式求得的化学计算级数不同. 以后将可看到, 实际反应级数与化学计算级数不一致, 证明了反应不服从质量作用定律, 也就是说, 反应具有复杂的历程, 这是反应的多阶段性引起的. 现举一个反应作为例子, 来说明实际级数与化学计算级数不一致的情况. 根据化学计算方程 $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ 和 $2\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$, 氧化亚氮 N_2O 和五氧化二氮

† 译者注: 原文为 $w_1 = k_1 c_1^{\nu_1}$, 显系印误.

N_2O_5 的分解反应应是二级反应,可是实际上却是一级反应.再举一例,反应 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ 的化学计算级数是 2, 但实际级数是 $3/2$. 要注意, 分数的反应级数不是很个别的现象. 最后, 还发现过对某一种参加反应物质的反应级数是负值的情况. 例如乙炔的氧化速度随氧浓度的增大而下降^[117].

简单反应的动力学类型 现在先讨论一下不同级数的简单反应所服从的动力学规律性. 若只注意形式动力学规律性, 即不涉及真正反应历程的规律性, 这种讨论也可把那些实际反应级数不等于化学计算级数的反应包括在内.

根据质量作用定律, 一级反应的速度用下一公式表达:

$$w = -\frac{dc}{dt} = kc. \quad (1.11)$$

积分 (1.11), 并用 c_0 代表初始时刻 ($t = 0$) 的浓度, 得

$$c = c_0 e^{-kt} = c_0 e^{-t/\tau}. \quad (1.12)$$

量

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (1.13)$$

称为反应的特性时间 (经过时间 τ 以后, 反应物质的浓度降低到 $\frac{1}{e}$).

从 (1.12) 可得出一级反应速度常数的表达式

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \text{ 秒}^{-1}. \quad (1.14)$$

溴乙烷 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 或溴乙烯 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ 的单分子分解反应可以作为一级反应的实例, 这两个反应是按这样的反应式进行的: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HBr}$ ^[293]. 饱和分子分解为分子和基, 或分解为两种基的反应, 也可作为这种实例: 氧化亚氮 N_2O 分解为 N_2 和 O 原子的反应 (见 216 页及其后) 以及氯乙烷 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 分子分解为乙基 C_2H_5 和 Cl 原子的反应^[293]. 还可以举一个基的单分子分解的实例: $\text{C}_3\text{H}_7 = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$ ^[907].

注意, 分子的预离解以及很多物理过程, 如受激原子或分子的光辐射, 放射性元素的 α 和 β 蜕变等等也都是遵循一级反应规律 (1.12) 的过程的实例.

二级反应的速度用以下公式表达:

$$w = -\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = kc_1c_2. \quad (1.15)$$

把方程 (1.15) 积分, 并代入初始条件: $t = 0$ 时 $c_1 = c_1^0$ 和 $c_2 = c_2^0$ 得

$$c_1 = c_1^0 \frac{(c_2^0 - c_1^0)e^{-(c_2^0 - c_1^0)kt}}{c_2^0 - c_1^0 e^{-(c_2^0 - c_1^0)kt}} \text{ 和 } c_2 = c_2^0 \frac{c_2^0 - c_1^0}{c_2^0 - c_1^0 e^{-(c_2^0 - c_1^0)kt}}. \quad (1.16)$$

从 (1.16) 求得

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{c_1^0}{c_2^0} e^{-(c_2^0 - c_1^0)kt}, \quad (1.17)$$

由此得

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{c_2^0 - c_1^0} \ln \frac{c_2 c_1^0}{c_2^0 c_1} \text{ 厘米}^3 \cdot \text{秒}^{-1}. \quad (1.18)$$

在 $c_1^0 = c_2^0 = c^0$, 因而有 $c_1 = c_2 = c$ 的特殊情况下, 方程 (1.15) 成为

$$w = - \frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (1.19)$$

积分此方程得

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c^0} + kt \quad (1.20)$$

以及

$$k = \frac{1}{c^0 t} \left(\frac{c^0}{c} - 1 \right) \text{ 厘米}^3 \cdot \text{秒}^{-1}. \quad (1.21)$$

注意, 即使在 $c_1 \neq c_2$ 的一般情况下, 也可以把方程 (1.15) 变到 (1.19) 的形式. 实际上, 根据等式 (1.17) 用 c_1 表达 c_2 , 并设

$$\frac{c_2^0}{c_1^0} e^{(c_2^0 - c_1^0)kt} dt = d\theta, \quad (1.22)$$

我們即可把 (1.15) 化成与 (1.19) 相同的形式

$$- \frac{dc_1}{d\theta} = kc_1^2,$$

积分这个已得的方程, 可求得

$$\frac{1}{c_1} = \frac{1}{c_1^0} + k\theta$$

以及

$$k = \frac{1}{c_1^0 \theta} \left(\frac{c_1^0}{c_1} - 1 \right),$$

即得与 (1.20) 和 (1.21) 相似的公式. 根据 (1.22), 包含在这些公式中的量 θ 可借助于下列公式用 t 表达:

$$\theta = \frac{1}{k} \frac{c_2^0}{c_1^0 c_2^0 - c_1^0} (e^{-(c_2^0 - c_1^0)kt} - 1).$$

反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ (見表 20) 可作为二級反应的实例. 注意, 此反应是少数几个研究得相当透彻的饱和分子間双分子气体反应之一. 亚硝酸氯的分解反应 $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ (見表 20) 是研究得較差的二級反应之一. 在基的反应动力学中, 很重要的是基的复合和歧化, 例如 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_4\text{H}_{10}$ (复合) 以及 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7$ (歧化) 等也属于二級反应之列.

現在討論一下三級反应. 在一般情况下, 三級反应速度的表达式具有如下的形式:

$$w = - \frac{dc_1}{dt} = - \frac{dc_2}{dt} = - \frac{dc_3}{dt} = kc_1 c_2 c_3. \quad (1.23)$$

我們不去解这种一般形式的方程, 而只限于討論反应的特殊情况 $\text{A}_1 + 2\text{A}_2$, 而且反应剂的浓度具有化学計算的比例: $c_3 = c_2 = c$, $c_1 = \frac{c}{2}$. 在这种情况下可得方程

$$w = -\frac{dc}{dt} = kc^3, \quad (1.24)$$

积分上式得

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt, \quad (1.25)$$

由此得

$$k = \frac{1}{2c_0^2t} \left(\frac{c_0^2}{c^2} - 1 \right) \text{厘米}^6 \cdot \text{秒}^{-1}. \quad (1.26)$$

三分子反应 $\text{O}_2 + 2\text{NO} = 2\text{NO}_2$ ¹⁾ 可作为三級反应的实例。我們还可指出一种所謂三元碰撞过程 (見第五章), 这种过程是原子的体积复合的基础, 例如 $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ (M 代表任意一种参加三元碰撞、但不参加反应的分子), 这也是一种三級反应。因为在最后这种情况下, 分子 M 的浓度保持不变, 因此可令速度常数等于 $k' = kc_M$, 从而把此浓度并入速度常数中, 这样就导致反应速度的表观双分子規律

$$w = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{H}}}{dt} = k' c_{\text{H}}^2.$$

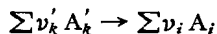
在这种情况下, 真正的三分子反应規律, 显然可根据“双分子常数” k' 对浓度 c_M 的变化关系来确立。

§ 2. 化学平衡

平衡常数 在上一节中我們暗作了这样的假定: 所討論的每一种反应只能朝一个方向进行。但是事实上, 每一个基元反应都是可逆的, 也就是說也可以朝相反方向进行。換句話說, 除了与化学計算方程 (1.8a)



相对应的正反应外 (箭头表示反应方向), 还进行着与方程相对应的逆反应。



合并这两式得

$$\sum \nu_i A_i \rightleftharpoons \sum \nu'_k A'_k. \quad (2.1)$$

同时考虑这两个反应 (正反应和逆反应), 并根据质量作用定律, 用 (1.9) 那样的公式表达每一反应的速度, 可得总和反应速度表达式如下:

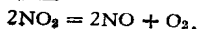
$$w = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\nu'_k} \cdot \frac{dc'_k}{dt} = kc_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots - k' c'_1{}^{\nu'_1} c'_2{}^{\nu'_2} \dots. \quad (2.2)$$

(2.2) 中 k 和 k' 分别代表正逆反应的速度常数。

注意, 这两个常数一般說来可以互不相关地进行测量。实际上, 如果取 $A_1, A_2, \dots$ 等作为始态物质, 則在反应初期 (这时沒有积累起很多反应产物) 内反应速度将等于

$$w = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = kc_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots.$$

1) 表 20 中列有与此反应相逆的双分子反应



测量这个速度值,就可以确定 k 。但是,也可以取正反应的产物 $A'_1, A'_2 \cdots$ 等作为始态物质。在这种情况下,初始时期中的反应速度将等于

$$w = \frac{1}{\nu'_k} \frac{dc'_k}{dt} = k' c'_1{}^{\nu'_1} c'_2{}^{\nu'_2} \cdots$$

由此方程就可求出逆反应的速度常数 k' 。

最后两个方程只是在正逆反应的初始时期,才近似代表这些反应的速度。适用于任何时刻的精确的反应速度表达式是方程 (2.2)。由此方程可知,如果在时间 $t=0$ 时,反应体系中没有反应产物,则反应速度就在这一时刻有最大值。随着反应的进展,由于始态物质的浓度 ($c_1, c_2, \cdots$) 不断降低,反应产物的浓度 ($c'_1, c'_2, \cdots$) 不断增高,反应速度单调下降,逐渐趋近于极限值 $w=0$ 。当逆反应速度等于正反应速度时,就达到这一极限,这意味着在始态物质与反应产物之间达成平衡。若用大写字母 C_i 和 C'_k 代表平衡浓度,则从平衡条件可得

$$w = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = 0, \quad (2.3)$$

或

$$k C_1{}^{\nu_1} C_2{}^{\nu_2} \cdots = k' C'_1{}^{\nu'_1} C'_2{}^{\nu'_2} \cdots \quad (2.3a)$$

引用量

$$K_c = \frac{k}{k'} = \frac{C_1{}^{\nu_1} C_2{}^{\nu_2} \cdots}{C'_1{}^{\nu'_1} C'_2{}^{\nu'_2} \cdots} = \frac{\prod C_k{}^{\nu_k}}{\prod C'_i{}^{\nu'_i}} \quad (2.36)$$

量 K_c 称为平衡常数。根据热力学第一定律和第二定律,平衡常数可写成温度和反应热 Q 的函数(详见后)。

根据多次的实验可知,不论从始态物质 ($A_1, A_2, \cdots$) 方面,还是从终态物质 ($A'_1, A'_2, \cdots$) 方面趋近平衡,都可以达到以确定的平衡浓度值表征的平衡状态(只要在这两种场合下,初始浓度都对应每种原子相同的数目)。博登斯坦(Bodenstein)^[414](1894—1898)所研究的反应 $H_2 + I_2 = 2HI$ 可在这里作为最简单的实例。这个反应在从 $H_2 + I_2$ 到 HI 方向以及从 HI 到 $H_2 + I_2$ 方向的变化进程如图 1 所示。由此图可以看出,不论从那一方面到达平衡,总是得到同样成分的 H_2, I_2 和 HI 的混合物(对应实验温度下的平衡 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$)。

研究反应的动力学方程后可直接得出这个结果。实际上,从反应速度的一般表达式¹⁾

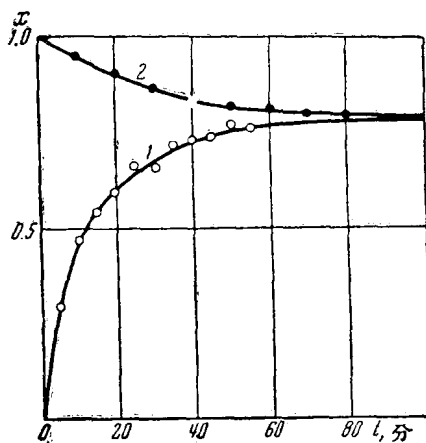


图 1 碘化氢 HI 的生成和分解(取自博登斯坦^[414])

$$x = \frac{(HI)}{(HI) + 2(I_2)}; \quad 448^\circ\text{C}; \quad 1——HI \text{ 生成}; \\ 2——HI \text{ 分解}.$$

1) (H_2), (I_2), (HI) 分别代表 H_2, I_2, HI 的浓度,并用每厘米³中的分子数(n_{H_2}, n_{I_2}, n_{HI})表示。