

材料动力学理论

李静波 金海波 ◎ 主编

KINETICS OF MATERIALS



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

材料动力学是研究材料制备和应用过程的基本动力学规律、原理及研究方法的一门学问。本书首先介绍了化学反应动力学和传质理论的基础知识,在此基础上重点阐述了吸附与脱附、气-固反应、液-固反应和固-固反应的基本动力学规律,结合上述动力学理论对催化过程、固体电解质导电、电池电极行为、化学气相沉积、凝固、晶体生长、相变、固相烧结等与材料应用和制备技术密切相关的动力学过程予以分析和理解。本书着重培养学生利用动力学原理和分析方法正确理解科研生产过程中的实验现象,进而解决实际科研问题的能力,强调科学性和实用性。

本书既可以作为材料科学与工程及相关专业的材料动力学课程的本科和研究生教材,也可以供从事材料研究、生产和使用的科技人员参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

材料动力学理论/李静波,金海波主编. 北京:北京理工大学出版社,2017.5
ISBN 978-7-5682-4009-3

I. ①材… II. ①李…②金… III. ①材料力学-动力学 IV. ①TB301.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第094424号

出版发行/北京理工大学出版社有限责任公司

社 址/北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编/100081

电 话/(010) 68914775(总编室)

(010) 82562903(教材售后服务热线)

(010) 68948351(其他图书服务热线)

网 址/http://www.bitpress.com.cn

经 销/全国各地新华书店

印 刷/三河市华骏印务包装有限公司

开 本/787毫米×1092毫米 1/16

印 张/14.75

字 数/344千字

版 次/2017年5月第1版 2017年5月第1次印刷

定 价/42.00元

责任编辑/李秀梅

文案编辑/杜春英

责任校对/周瑞红

责任印制/王美丽

图书出现印装质量问题,请拨打售后服务热线,本社负责调换

材料动力学是研究组成材料的原子、原子基团或分子在驱动力——化学势梯度的作用下,经传质、均相反应、吸附和界面反应等动力学过程,合成新的化合物、形成新相及组织、晶体生长和实现功能特性(如离子导电)等涉及材料制备和功能应用的基本动力学规律、原理及研究方法的一门学问。它对材料的生产、使用和新材料的开发具有指导意义。虽然该课程的重要性显而易见,但是由于材料科学与工程学科发展的历史原因,目前国内外尚缺少体系完善的适于材料学科应用的材料动力学教材。材料动力学理论所涉及的知识多分散于“物理化学”“材料科学基础”“相变”“晶体生长”“材料热力学与动力学”“固体化学”“固体物理”“传热和传质基本原理”和“冶金过程动力学”等课程中。例如麻省理工学院的《Kinetics of Materials》(R. W. Balluffi, S. M. Allen and W. C. Carter. Wiley-Interscience, USA, 2005)主要讲述了扩散原理以及与之相关的组织控制和烧结原理、合金体系的凝固和固-固相变原理等。《Kinetics of Metallurgical Process》(F. Habashi. Metallurgic Extractive Quebec, Canada, 1999)讲述的内容则主要侧重冶金过程动力学,缺少对固相中的扩散、相变、组织演变、离子导电机制、催化和电池、电极动力学等内容的具体介绍。

随着现代科学技术的高速发展,材料科学学科高度交叉、泛材料化的特征越来越显著,尤其是当前材料化学在材料科学研究中的重要性越来越突出,原有的材料科学学科体系在逐渐变化,需要教学知识体系做出相应的变革。因此,编写一本适应当前材料科学发展的材料动力学教材,对本科生和研究生教学都是非常必要的。本教材编写遵从科学性、先进性和实用性的原则,强调基本概念和基础理论,注重与当前学科前沿知识和实验技术相结合,充分参考了相关论著及科研文献,是作者多年“材料动力学理论”课程教学授课内容的凝练总结。

本书内容分七章阐述:第1章主要介绍材料动力学概念以及热力学和动力学的关系;第2章介绍化学反应动力学基础知识,是材料动力学的基础;第3章和第4章介绍传质过程,包括扩散和对流传质,是材料动力学的基础知识;第5章到第7章主要介绍气-固反应、液-固反应和固-固反应这些反应过程的动力学规律,结合化学反应动力学和传质动力学理论对催化、化学气相沉积、电池电极过程、凝固、晶体生长和固相烧结等与材料功能应用和制备技术密切相关的动力学过程进行了理论分析。通过学习,学生能够掌握材料动力学原理和分析方法,并能够利用所学理解实验现象、解决实际科研中的具体问题。

全书由李静波和金海波主编。参与本书编写与修订工作的还有:王林(第2章和第6章)、郭德宇(第3章和第4章)、赵政晶(第5章)和赵永杰(第7章),在此对他们的辛勤工作和付出表示衷心的感谢。本书是在北京理工大学“研究生教学水平建设项目”和“十三五规划教材”项目的支持下完成的,在此谨表衷心的感谢。本书的出版得到了北京理工大学2016年“双一流”研究生精品教材项目资助。

由于当前材料动力学多以唯象理论为基础,研究对象复杂多样,一些动力学认识还有局限性,对有些问题的理解尚未达成一致,更由于编者水平有限,经验不多,书中不足和错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者
2017年4月

目 录

CONTENTS

第 1 章 绪言	001
1.1 材料动力学	001
1.2 热力学与动力学在材料研究中的关系	002
第 2 章 化学反应动力学	003
2.1 化学反应速率及其测定方法	003
2.1.1 化学反应速率的定义	003
2.1.2 反应速率表达式的几种类型	004
2.1.3 反应速率的测定	005
2.2 速率方程和速率常数	006
2.3 基元反应和非基元反应	007
2.3.1 基元反应	007
2.3.2 非基元反应	008
2.4 反应级数和反应分子数	009
2.4.1 反应级数	009
2.4.2 反应分子数	010
2.5 具有简单反应级数的反应速率方程	010
2.5.1 一级反应	010
2.5.2 二级反应	012
2.5.3 三级反应	013
2.5.4 零级反应	015
2.6 化学反应级数的测定方法	016

2.6.1 获得时间-浓度数据的实验安排方式(时间级数测量)	016
2.6.2 获得初浓度-初速率数据的实验安排方式(浓度级数测量)	021
2.7 复杂反应速率方程	023
2.7.1 对峙反应	023
2.7.2 平行反应	025
2.7.3 连续反应(串联反应)	026
2.8 阿伦尼乌斯方程和活化能	027
2.8.1 范特霍夫规则	027
2.8.2 阿伦尼乌斯方程	028
2.8.3 反应速率常数与温度的关系的几种类型	028
2.8.4 活化能	028
2.9 反应历程和近似处理方法	033
2.9.1 稳态近似和平衡态近似	034
2.9.2 反应机理研究的一般步骤	036
2.10 化学反应速率理论	038
2.10.1 双分子反应的简单碰撞理论	038
2.10.2 过渡状态理论	042
参考文献	048

第3章 传质—扩散	049
3.1 菲克定律	050
3.1.1 菲克第一定律及分子传质方程	050
3.1.2 菲克第二定律	052
3.2 稳态扩散	053
3.2.1 等摩尔互扩散	053
3.2.2 单向扩散	054
3.3 非稳态扩散	055
3.3.1 一维无穷长物体中的扩散	055
3.3.2 一维半无穷长物体中的扩散	057
3.3.3 瞬时平面源的扩散	058
3.4 扩散的热力学解释	059
3.5 气相中的扩散	060
3.6 液相中的扩散	063

3.7 固相中的扩散	064
3.7.1 固体扩散的微观方式	064
3.7.2 扩散系数的微观表达	067
3.7.3 自扩散	071
3.7.4 离子晶体中的扩散	071
3.7.5 柯肯达尔效应和达肯方程	075
3.7.6 扩散系数的影响因素	077
3.8 快离子导体的导电原理	079
3.8.1 快离子导体的分类	079
3.8.2 结构条件	080
3.8.3 离子传导及扩散	081
参考文献	083
第4章 对流传质的基本概念	084
4.1 流体边界层理论	084
4.1.1 速度边界层	085
4.1.2 边界层动量积分方程	086
4.2 浓度边界层	089
4.2.1 对流传质方程	089
4.2.2 平板上对流传质的近似解	090
4.2.3 平板上层流传质问题的分析求解(精确解)	093
4.2.4 圆管内的层流传质	097
4.3 质量、动量和热量传递的相关准则数	099
4.4 湍流边界层的质量传递	100
4.4.1 湍流边界层的三传系数	100
4.4.2 质量、动量和热量传递的类比	101
4.5 对流传质系数经验公式	107
参考文献	108
第5章 气-固反应动力学	110
5.1 吸附与脱附	110
5.1.1 物理吸附和化学吸附	110
5.1.2 固体表面吸附规律——吸附等温式	112

5.2 表面催化反应动力学分析	118
5.2.1 经历的动力学步骤	118
5.2.2 表面催化反应条件	119
5.2.3 表面催化动力学	119
5.3 致密颗粒与气体间的反应	124
5.3.1 未反应核模型及反应动力学处理的一般方法	124
5.3.2 动力学分析	125
5.4 多孔颗粒与气体反应	133
5.4.1 界面化学反应控制	135
5.4.2 空隙扩散控制	136
5.4.3 界面化学反应和空隙扩散混合控制	136
5.5 气-固反应研究方法	137
5.6 化学气相沉积动力学分析	138
5.6.1 化学气相沉积简介	138
5.6.2 化学气相沉积的热力学分析	140
5.6.3 表面扩散	141
5.6.4 CVD 反应过程动力学分析	142
5.6.5 CVD 反应装置的选择	143
参考文献	144

第6章 液-固反应动力学	146
6.1 电极反应	146
6.1.1 “电极/溶液”界面的基本性质	147
6.1.2 采用理想极化电极研究“电极/溶液”界面	151
6.1.3 “电极/溶液”界面的发展	156
6.1.4 电化学极化(电荷转移步骤动力学)	158
6.1.5 浓度极化概念	168
6.1.6 理想稳态扩散条件的电流密度	170
6.1.7 稳态对流传质控制下的电流密度	171
6.1.8 旋转圆盘电极	171
6.1.9 稳态浓度极化过电位与极化曲线	173
6.1.10 电迁移传质对稳态电流的影响	175
6.1.11 非稳态扩散过程	178

6.1.12 浓度极化和电化学极化共同作用影响	183
6.2 晶体生长动力学	185
6.2.1 相变驱动力——过饱和度和过冷度	186
6.2.2 均相形核热力学和动力学	187
6.2.3 非均匀(异相)形核	189
6.2.4 晶体生长的输运过程	190
6.2.5 晶体生长界面结构理论模型	195
6.2.6 晶体生长界面动力学	198
参考文献	201
第7章 固相反应	203
7.1 一般动力学过程	204
7.1.1 固-固界面反应动力学控制	204
7.1.2 扩散动力学控制	205
7.2 固-固相反应速率的影响因素	210
7.2.1 反应物化学组成与结构的影响	210
7.2.2 反应物颗粒尺寸及分布的影响	210
7.2.3 反应温度、压力和气氛的影响	211
7.2.4 矿化剂及其他影响因素	212
7.2.5 反应物活性	212
7.2.6 力学化学效应	213
7.3 共析相变	213
7.3.1 共析相变	214
7.3.2 共析体相变的形核	214
7.3.3 共析体相变的形核后长大	215
7.4 固相烧结	215
7.4.1 烧结的定义与分类	215
7.4.2 烧结过程	216
7.4.3 烧结过程推动力	217
7.4.4 烧结模型	218
7.4.5 固相烧结动力学	219
参考文献	225

第1章

绪 言

1.1 材料动力学

材料科学是研究材料的成分、组织结构、性能、服役行为及其间的关系，并在此基础上研究材料的合成、制备、提纯、改性和应用的技术与工艺的一门学科。材料的结构和组织控制是材料研究的核心问题，它决定材料的性能，带动着材料制备和加工技术的发展。“世间万物为我所用者皆为材料”，这注定了材料科学体系的庞大、多学科交叉和面向应用的学科特点。过去一个多世纪发展起来的材料学、物理学和化学理论支撑起了种类庞杂的材料探索与开发。唯象的经典热力学从能量的观点为材料科学家提供了理解材料物相平衡、竞争及组织演化的统一性的理论基础。然而材料在其制备和功能特性应用中往往偏离热力学平衡态，且经历着复杂的过程，即材料状态的改变、组织结构的演变和功能特性的实现在很大程度上取决于材料的动力学行为。任何一个体系，热力学、动力学和物质结构三方面都是密切联系的。材料动力学就是研究组成材料的原子、原子基团或分子在驱动力——化学势梯度的作用下均相反应、传质、吸附和界面反应等动力学行为，阐述合成新的化合物、晶体生长、形成新相及组织和实现功能特性（如离子导电、催化）等涉及材料制备和功能应用的基本动力学规律、原理及研究方法的一门学问。

因材料科学学科发展的历史原因，传统的材料动力学课程主要涉及金属材料凝固和热处理过程中的扩散、形核和晶界迁移等问题。由化学-化工领域发展起来的化学反应动力学和冶金物化发展的冶金过程动力学，从不同层次阐述了材料的动力学过程。化学反应动力学的发展始于唯象动力学研究，即测量浓度与时间的关系，建立速率方程，获得动力学参数，进而探讨可能的反应机理；随测试技术的突破，现代的化学反应动力学已可以实现在原子或分子水平上研究反应历程——反应机理。它不仅在化工原料生产中起到决定性作用，而且其提出的基元反应、反应过程控制、过渡态理论、激活能概念，尤其是动力学研究思路和方法等对理解材料制备和应用过程中的动力学行为具有重要的贡献。但是其主要涉及均相反应，不讨论扩散等物质传输问题。冶金过程动力学是伴随着钢铁冶金工业的发展而逐渐形成的一门学科，强调了异相体系中流体传质、传热和动量传递对冶金过程反应速率的影响。这些理论是材料动力学的重要组成部分，在化学气相沉积、晶体生长和熔体凝固过程中起着重要的作用。当前，材料化学在材料科学领域蓬勃发展，各种材料制备技术层出不穷，化学功能材料（如各种催化材料、锂离子电池材料和超级电容器材料等）凸显应用潜力，材料动力学内容也随之更加广义化。

1.2 热力学与动力学在材料研究中的关系

任何一个体系由一个状态向另一个状态的转变，都是由热力学（thermodynamics）和动力学（kinetics）共同决定和控制的，热力学和动力学不是彼此孤立而是密切联系的。热力学最初因研究热与机械功相互转化的关系而得名，进而发展成从能量观点研究物质的热性质和热运动，以及建立有关平衡的一般规律的科学。热力学决定材料过程的可能性、方向性和终极状态（限度）。动力学则描述过程路径、反应速率和变化机理。一个材料过程满足热力学条件是其能够发生的必要条件，满足动力学条件则是其发生的充分条件。例如，在 300 K、1 个标准大气压下， $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ 反应的吉布斯（Gibbs）自由能变化（ ΔG ）为 -233 kJ/mol ，反应满足热力学条件。但是在无外界诱发的条件下，该反应的动力学条件不满足，很难进行。即使通过点燃等手段触发了反应的发生，热力学也不能提供 CO 与 O_2 反应的具体路径等反应机理信息。

通过材料动力学研究，掌握材料晶体生长和组织结构演变的关键控制步骤，进而实现材料结构和组织的调控，是材料动力学研究的终极目标。热力学不但可以预测材料的终止状态和过程的可能性，还可以提供材料动力学过程的驱动力，甚至路径的能量约束等重要动力学参数，以此为基础，根据动力学研究，合理控制动力学条件，改变动力学路径，可以实现亚稳相的形成以及材料中各相形态、数量与组合形式的控制，进而改善材料的性能。概括而言，热力学以能量和状态描述体系，不能解决过程路径问题；动力学研究速率和机理，可以帮助我们更有效精确地控制材料过程，进而达到获得具有希望组织结构的材料的目的。

本书针对材料科学与工程学科的特点，内容概括了化学反应动力学、扩散、对流传质，以及气-固、液-固和固-固反应动力学，并结合一些具体的材料动力学过程，讲述材料动力学基本原理和研究方法。希望通过本课程的学习，学生了解材料动力学基本规律和原理，形成动力学分析思路，掌握动力学分析方法，能够在以后的科研和生产实践中针对复杂的实验现象利用所学建立动力学模型，分析发现影响材料制备和性能的关键步骤和因素，并提出合理的解决方案。

第 2 章

化学反应动力学

化学反应动力学是研究化学反应速率和反应历程的科学。化学反应动力学形成了动力学的基本研究思路和方法，为材料动力学研究奠定了基础。

化学反应动力学经历了从宏观动力学到微观动力学的发展。宏观动力学始于 19 世纪中期，主要研究浓度和温度对化学反应的影响，测定反应速率，确定反应的级数，建立速率方程。在此阶段，确立了质量作用定律和阿伦尼乌斯（Arrhenius）定律，并提出了活化能的概念^[1,2]。20 世纪前期，Lewis（1918 年）提出了碰撞理论，Eyring 和 Pelzer（1935 年）发展了过渡态理论，力求从微观角度解释化学反应机理^[3,4]。然而直到 20 世纪 50 年代，随着先进的实验技术（如分子束和激光技术）的应用，微观反应动力学（分子反应动态学）才得到实质性发展，化学反应动力学进入到研究态-态反应的层次，研究不同量子态的反应物和产物的速率，实现反应历程分子尺度的剖析^[5]。研究一个实际的化学反应过程，往往需考察热力学和动力学两个方面。化学热力学决定反应的方向和限度，以及外界因素对平衡的影响，解答了在给定条件下反应能否发生和反应的终极程度的问题。但是它不考虑反应所需的时间和反应经历的途径。化学动力学则主要研究反应的速率及反应机理（历程），解决反应的实现性问题（即考虑反应速率）。

例如反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，在 1 个标准大气压、298.15 K 的条件下，反应的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus = -237.12 \text{ kJ/mol}$ ，说明该反应向右进行的趋势是很大的，但是在该条件下把 H_2 和 O_2 混合（若不点燃）几乎不发生反应，说明反应缺少动力学条件。化学反应动力学就是要解决在满足热力学条件的情况下实现化学反应所需要的条件，以及如何控制反应速率和反应历程等实现性问题，为材料可控制备提供理论依据。

化学反应动力学的基本任务：

（1）研究化学反应的速率，建立速率方程，探讨各种因素（如浓度、压力、温度、催化剂）对速率的影响。

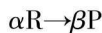
（2）研究反应的机理（历程），讨论反应的路径选择和速率决定步骤等关键问题。

2.1 化学反应速率及其测定方法

2.1.1 化学反应速率的定义

描述物质转化快慢（速率）通常是以单位时间物质的量的变化来表达的，然而此种表

达方式在描述一个化学反应的变化速率时却会带来计量上的不便。例如，反应进度是描述某一化学反应进行程度的物理量，单位为 mol，用符号 ξ 表示，通常以反应物或生成物物质的量的变化来表达。对于反应



反应进度 ξ 表达为

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (2-1-1)$$

式中， ν_B 为 B 的反应计量系数，对反应物取负，对生成物取正。由此表达可见， ξ 与体系的大小（如体积 V ）有关，即其他条件相同的情况下，系统体积增加一倍，相同反应时刻 t 时 $\xi(t)$ 也增加一倍，则反应进度 ξ 随时间的变化率（ $d\xi/dt$ ）与体系的大小直接相关。因此，化学反应速率（rate of chemical reactions） r 定义为，单位体积、单位时间内物质（反应物或生成物）的量的变化，即单位体积内反应进度 ξ 随时间的变化率：

$$r = \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{1}{V} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \frac{1}{V} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d(n_B/V)}{dt} \quad (2-1-2)$$

对于恒容反应，如恒容气相反应或液相反应，体积 V 为常数， $d(n_B/V) = dc_B$ ，则上式可化简为

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (2-1-3)$$

即

$$r = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[P]}{dt} \quad (2-1-4)$$

反应速率 r 是强度量，其单位为 $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。反应速率 r 数值大小与 B 的选择无关，但与化学计量式的写法有关，如 $\alpha R \rightarrow \beta P$ 等价于 $R \rightarrow \frac{\alpha}{\beta} P$ ，但两种化学计量表达式的化学反应速率 r 相差 α 倍。

针对上述化学反应速率表达需要说明两点：

(1) 所讨论的反应是非依时计量学反应，即反应不存在中间产物，或虽有中间产物，但其浓度可忽略不计，反应物和生成物在整个反应过程中均符合化学计量反应式的计量关系。如果反应的中间步骤产物不能忽略，反应随时间变化不符合总的化学计量式，那么反应就成为依时计量学反应。依时计量学反应时刻 t 反应物、产物的浓度变化率瞬时关系式不符合化学计量反应式速率表达：

$$\left(\frac{-d[R]}{dt} : \frac{d[P]}{dt} \right) \Big|_t = \alpha : \beta$$

(2) 所讨论的反应是在恒容条件下进行的，或 ΔV 可忽略（如液相反应）。在本章余下的讨论中，如无特别说明，均假定反应在恒容条件下进行。

2.1.2 反应速率表达式的几种类型

以下为几种常用的化学反应速率表达形式：

1. 气相、液相反应的浓度表达（均相）

$$r_c = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (2-1-5)$$

需注意恒容条件, 单位为 $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

2. 气相反应的压力表达

依理想气体状态方程, $PV=nRT$, 上述速率浓度表达式可表达如下:

$$r_c = \frac{1}{RT} \cdot \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dP_i}{dt} \quad (2-1-6)$$

$$\text{定义} \quad r_p = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dP_i}{dt} \quad (\text{恒容、理想气体}) \quad (2-1-7)$$

$$\text{则有} \quad r_p = RT \cdot r_c \quad (2-1-8)$$

3. 异相催化反应

对于异相催化反应, 例如合成氨, 其中固相为 Fe 催化剂, 气相为 N_2 、 H_2 和 NH_3 等。反应速率通常有如下表达式:

$$r = \frac{1}{Q} \frac{d\xi}{dt} \quad (2-1-9)$$

式 (2-1-9) 定义了单位催化剂量时反应进度随时间的变化率。 Q 为催化剂量, 可以是催化剂的质量 (m)、堆体积 (V) 或表面积 (A)。

2.1.3 反应速率的测定

化学反应速率是通过测定反应过程中组分 i (反应物或产物) 的浓度随时间变化关系 (实验动力学曲线) 来确定的。求动力学曲线 $c_i(t)-t$ 在 t 时刻的斜率就可得到反应在 t 时的瞬时速率 $r(t)$ 。测定物质浓度随时间的变化是实验动力学研究的关键, 通常测量方法有化学法、物理法和快速流动法。

1. 化学法

利用化学法测定实验动力学曲线, 通常需准备一组实验, 要保证各实验的起始组成和条件均相同, 分别在不同的反应时刻迅速停止反应, 利用化学分析法测定反应中某时刻各物质的浓度, 如图 2.1 所示。使反应停止的办法有骤冷、冲稀、加入阻化剂或除去催化剂等手段。化学法的优点是能直接得出不同时刻浓度的绝对值, 缺点是实验操作较烦琐、实验量较大, 因此不常采用。

2. 物理法

通过对体系某种物理性质的测量来确定反应物或产物浓度, 例如测定体系的旋光度、折光率、电导、电动势、黏度、介电常数、吸收光谱、压力、体积等的改变。此法较化学法迅速、方便, 并可制成自动的连续记录装置, 以记录某物理性质在反应中的变化。但此法不能直接测量浓度, 必须预先知道组分 i 的 $c_i(t)$ 与体系某物理性质 (如压力 P_i) 的关系曲线 (工作曲线), 并以呈线性关系为最佳。这也是选择以何种物理量来检测的依据。

物理法可连续检测, 只需一次反应, 操作相对简便, 而化学法则需一组化学反应实验。物理法实现了实时“原位”数据测量, 即在反应进行过程中测量数据。物理法是测量化学反应速率经常采用的方法。

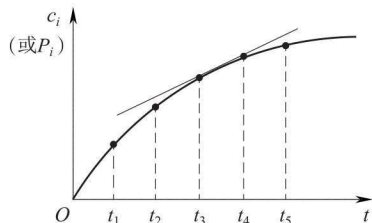


图 2.1 化学法测量反应浓度
随时间变化示意图

3. 快速流动法

对于一些反应速度极快的反应,用静态法无法准确计时以得到动力学曲线,此时可以采用快速流动法。快速流动法适用于反应半衰期 $1 \sim 10^{-11} \text{ s}$ (反应半衰期即反应物 R 反应至剩下一半时所需的时间) 的快速反应。例如,在生物体系中,酶 (E)+基质 (S) $\rightarrow$ 络合物 (ES) 为一快速反应。快速流动法的核心思想就是将极短时间间隔 t 的测量转化为可测量量——长度 x 与流速 v 的测量。图 2.2 所示为快速流动法测量反应浓度随时间变化的示意图。

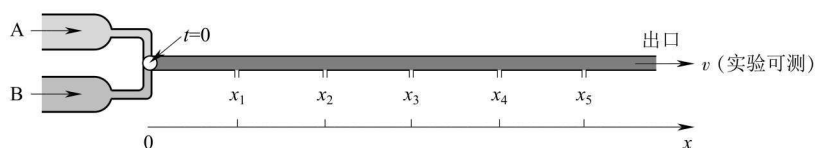


图 2.2 快速流动法测量反应浓度随时间变化示意图

当反应进行一段时间后达到稳态,即反应管内各测量点的组分浓度 x_i 不随时间变化时,即可进行实验测试。

设测得管内气体流速为 $1\,000 \text{ cm/s}$, 则 x_i 处的反应时间为:

$$t_1 = \frac{x_1}{v} = \frac{5 \text{ cm}}{1\,000 \text{ cm/s}} = 0.005 \text{ s} \quad c_1 \text{ 可测量};$$

$$t_2 = \frac{x_2}{v} = \frac{10 \text{ cm}}{1\,000 \text{ cm/s}} = 0.01 \text{ s} \quad c_2 \text{ 可测量};$$

...

由此得到 c_i-t 动力学曲线。还可改变流速 v , 得到不同时间间隔的浓度变化, 作动力学曲线。

严格意义上, 快速流动法是一种近似的方法, 因为其测量的是流动非恒容反应, 用 dc_i 代替 $1/V \cdot d\xi$ 不是很严格。

关于反应速率测试, 需要注意组分 i 的反应速率与化学反应速率的关系。在测定反应速率时, 通常测定容易跟踪的组分的浓度 c_i-t 。组分 i 的反应速率为

$$r(i) = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{“+” 生成物, “-” 反应物}) \quad (2-1-10)$$

然而, 论及一个反应的反应速率时, 一般表达式为 $r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$, 要注意两者的区别。

2.2 速率方程和速率常数

表示反应速率和反应物浓度关系的方程称为速率方程, 又称为动力学方程。在恒定温度下, 化学反应速率与系统中几个或所有各个组分的浓度密切相关, 这种依赖关系必须由实验所确定, 反应速率往往是参加反应的物质的浓度 c 的某种函数, 即 $r=f(c)$, 这种函数关系式称为速率方程。对于一化学反应, $aA+bB \rightarrow P$, 不考虑逆反应, 在一定温度下, 反应的经验速率方程通常有如下形式:

$$r_c = k_c \prod_i c_{R_i}^{\nu_{R_i}} \quad (2-2-1)$$

式中, c_{R_i} 为反应物 i 的瞬时浓度; ν_{R_i} 为经验常数, 对于基元反应, 为反应计量系数; k_c 为速

率常数。

反应速率常数 k 的物理意义为：参加反应的物质的浓度均为单位浓度时（ 1 mol/dm^3 ）的反应速率。它给出的是排除了反应物浓度影响后的反应速度，更能体现该反应速度快慢的特性。其数值大小取决于参加反应的物质结构和性质（如键能等）以及反应的类型和性质等内在因素，同时也受温度、压力、反应介质（溶剂如水、有机溶剂等）、催化剂（改变反应历程， k 变大）等外在因素的影响，甚至与反应器的大小、形状以及材质有关。不同的内因使 k 的取值范围很大： $10^{14} \sim 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ 。

由速率方程可以推导得到速率常数 k 的单位：

$$k = \frac{r/\text{浓度} \cdot \text{时间}^{-1}}{[c]^n/\text{浓度}^n}, \quad r = -\frac{dc_A}{dt} \quad (2-2-2)$$

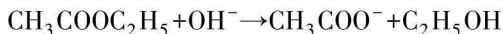
由式（2-2-2）可以得到，速率常数 k 的单位为 $\text{浓度}^{1-n} \cdot \text{时间}^{-1}$ ，其中 n 为反应级数，将在后续讨论。

2.3 基元反应和非基元反应

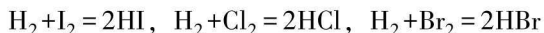
2.3.1 基元反应

一个化学反应，可能一步就可完成，但大多数化学反应要经历一系列步骤。在反应过程中，每一个步骤都体现了反应分子间的一次直接作用结果。这些由分子、原子、离子、自由基等直接碰撞形成产物的反应叫基元反应。大多数化学反应包括一系列基元反应，因此，通常的化学方程式不代表实际的反应历程，仅为反应物与最终产物之间的化学计量关系。

例如，乙酸乙酯的皂化反应

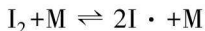


是一步完成的，该反应是一个基元反应。但反应



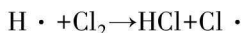
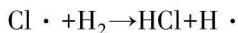
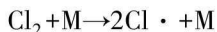
都不是基元反应，而仅代表反应的总结果——总反应，所以它只是代表反应的化学计量式。总反应表示了反应的热力学含义（即始态和终态），并没有表示反应的动力学含义（该反应要经过几个步骤）。例如 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 和 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ 的反应，虽然两个反应计量式相同，但反应机理却不同。

$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 反应包括以下两个反应步骤：

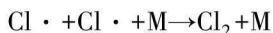


M 为反应壁或其他惰性物。

H_2 与 Cl_2 则以链式反应形式形成 HCl，其过程为



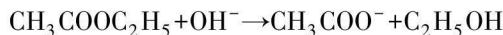
⋮



H_2 与 I_2 和 H_2 与 Cl_2 反应所经历各个反应步骤, 代表了反应的真实途径, 在动力学上叫反应机理或反应历程, 是动力学研究的核心内容之一。其中每一步就是一个基元反应。

只经历一个基元反应就完成的反应叫简单反应。质量作用定律可以直接应用于基元反应, 因此简单反应的速率方程可以利用质量作用定律直接得到。**质量作用定律**: 基元反应的速率与反应物浓度以其反应计量系数为幂的乘积成正比。这是一个经验规律, 它表明了物质的量 (浓度) 对速率的影响。质量作用定律只是描述基元反应动力学行为的定律。

例如, 乙酸乙酯的皂化反应为基元反应:



依质量作用定律, 其速率方程为

$$r = kc_{CH_3COOC_2H_5}c_{OH^-}$$

2.3.2 非基元反应

如果一个化学反应要经过若干个基元反应最后得到产物分子, 这种反应称为非基元反应。非基元反应是许多基元反应的总和, 亦称为总反应、总包反应或复杂反应。用来表示反应历程的基元反应, 必须经过多方的理论及实验的证明才能成立。

复杂反应不能直接利用质量作用定律建立速率方程, 但质量作用定律可直接应用于复杂反应所包括的每一个基元反应。

例如, 复杂反应 $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ 为包含 4 种基本基元反应的链式反应。实验获得的速率方程如下:

$$r = kc_{H_2}c_{Cl_2}^{1/2} \quad (2-3-1)$$

显然, 它不符合质量作用定律。但是利用质量作用定律可以建立该反应中每一步基元反应的速率方程, 由前述 H_2 与 Cl_2 的反应机理可得:

$$\frac{dc_{Cl\cdot}}{2dt} = k_1c_{Cl_2}c_M \quad (2-3-2)$$

$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = k_2c_{Cl\cdot} \cdot c_{H_2} \quad (2-3-3)$$

$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = k_3c_{H\cdot} \cdot c_{Cl_2} \quad (2-3-4)$$

$$\frac{dc_{Cl_2}}{dt} = k_4c_{Cl\cdot}^2 \cdot c_M \quad (2-3-5)$$

根据上述基元反应速率方程, 利用化学计量运算和自由基稳态近似处理, 可以推导得到总反应的速率方程 (2-3-1)。

一般, 总反应 (复杂反应) 的反应速率是反应体系中部分或全部组分浓度的函数:

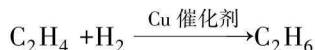
$$r = r(c_1, c_2, \dots, c_i, \dots) \quad (2-3-6)$$

这一函数可能很简单, 也可能很复杂。反应体系的组分 i 可包括反应物、生成物, 还可能包括只参加中间过程的物质如自由基、催化剂等。例如合成氨反应, $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ (压力较低时), 其速率方程如下:

$$r_p = k_1 \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1.5}} \quad (2-3-7)$$

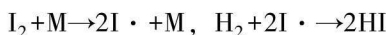
速率方程中包含了所有反应物和生成物物质, 速率方程第一项中的 $P_{\text{NH}_3}^{-1}$ 表示生成物 NH_3 对正反应有阻抑作用; 而第二项表示存在逆反应, 其中 $P_{\text{H}_2}^{-1.5}$ 表示 H_2 对逆反应有阻抑作用。

再比如, 乙烯在 Cu 催化剂上加氢反应



其速率方程为, $r_p = k \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1}$ 。其中 $P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1}$ 源于一定压力范围乙烯在 Cu 催化剂上的强吸附阻碍催化反应的进行。

需要注意的是, 质量作用定律只适用于“基元反应”。有的非基元反应的速率表达式也符合质量作用定律, 但只是巧合, 不能以此推断该反应为基元反应。如反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, 速率方程为 $r = k c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$, 但这一反应并不是简单反应, 其机理为



实验证明, 大多数反应都是复杂反应, 要跟踪一个反应, 了解反应的真实历程目前是相当困难的。即使是同一反应, 在不同的条件下其速率方程、反应机理也可能不同。对于复杂反应, 往往需要依靠实验数据推导速率方程或者从真实历程推出速率方程。近年来激光及分子束技术的应用, 使人们可以掌握更多的基元反应的资料, 以澄清反应机理。

2.4 反应级数和反应分子数

2.4.1 反应级数

许多反应的速率公式可以表示成如下有关物质浓度的幂次的乘积:

$$r = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta [\text{C}]^\gamma \dots \quad (2-4-1)$$

在反应速率方程中, 各物质浓度的幂次之和, 称为反应的级数 n 。

$$n = \alpha + \beta + \gamma \dots \quad (2-4-2)$$

式中, α 、 β 和 γ 称为对 A、B 和 C 的级数。

反应级数可以为整数、分数、正数、负数, 这都是由实验测定的, 绝不能由计量方程直接写出速率方程。

基元反应具有简单的整数级数, $n = 0, 1, 2, 3$ 。3 级基元反应已很少, 无 4 级反应。 $n = 0$ 表示反应速率与反应物浓度无关, 如某些条件下的表面催化反应。

非基元反应由于速率方程较复杂, 往往没有简单的整数级数, 有时还无法确定。例如 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ 反应, 其速率方程为

$$r = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' [\text{HBr}] / [\text{Br}_2]} \quad (2-4-3)$$

该反应的反应级数 n 难以确定。但若满足 $[\text{Br}_2] \gg k' [\text{HBr}]$, 则反应为准 1.5 级反应。

准 n 级反应是指参与反应的物质因某些极端条件 (如浓度远高于其他参与反应的物质) 可以认为其浓度在反应过程中不发生变化, 可以近似地作为常数处理, 则反应级数会发生变化, 由 m 变为 n , 则称此条件下的反应为准 n 级反应。