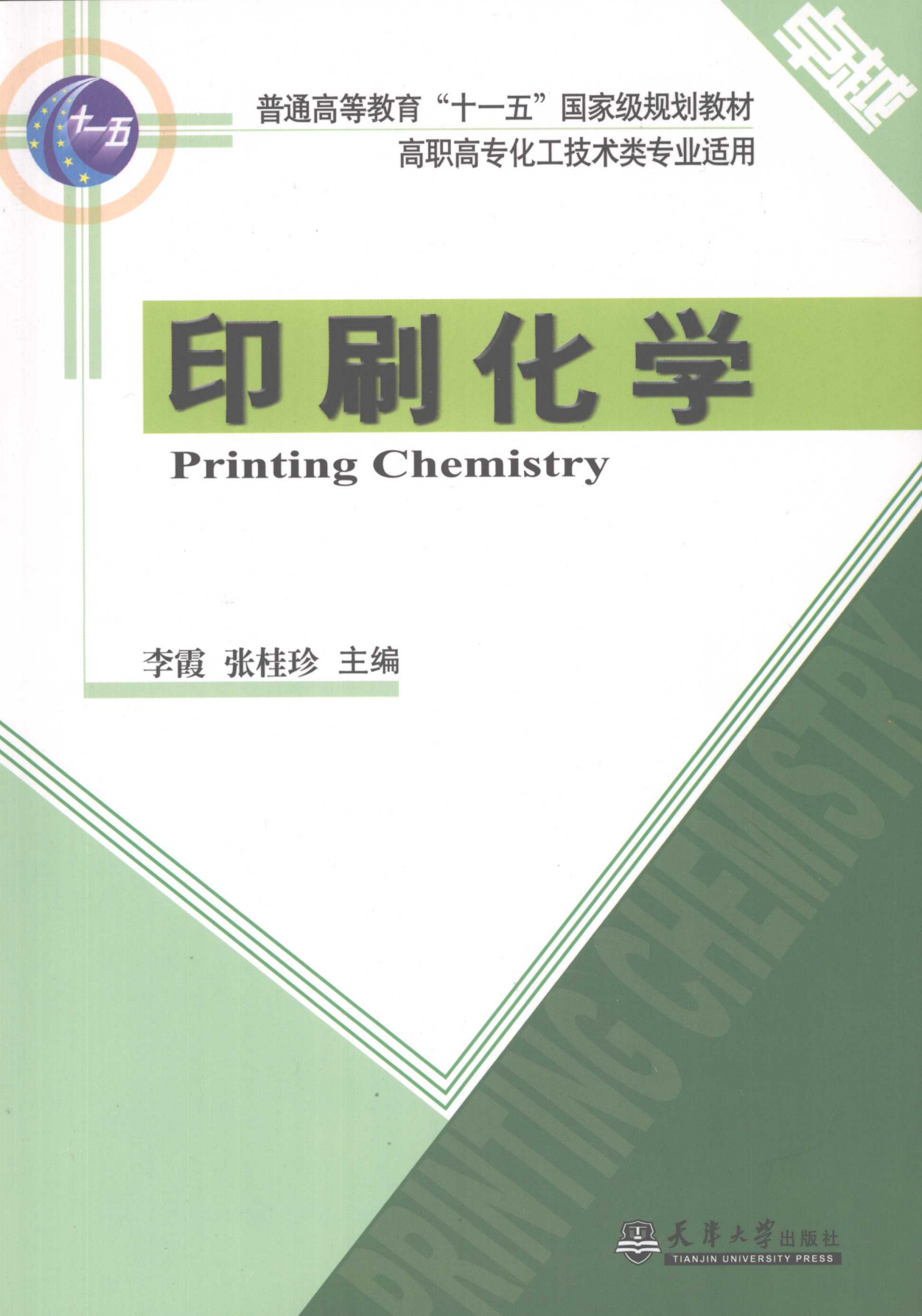




普通高等教育“十一五”国家级规划教材
高职高专化工技术类专业适用

印刷化学

Printing Chemistry

李霞 张桂珍 主编



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

学化刷印

主 编 李 霞 张桂珍
参 编 何 洁



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

印刷化学/李霞, 张桂珍主编. —天津: 天津大学出版社,
2008. 3

ISBN 978 - 7 - 5618 - 2640 - 9

I. 印… II. ①李…②张… III. 印刷工业—应用化学
—教材 IV. TS80

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 021091 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
网 址 www.tjup.com
短信网址 发送“天大”至 916088
印 刷 廊坊市长虹印刷有限公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 169mm × 239mm
印 张 16.75
字 数 357 千
版 次 2008 年 3 月第 1 版
印 次 2008 年 3 月第 1 次
印 数 1 - 3 000
定 价 28.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

“印刷化学”是印刷专业一门重要的基础理论课,包括无机和有机化学的基本内容。通过学习这门课,学生可以掌握与印刷专业有关的化学基础和化学应用方面的知识,并为后续专业课程的学习提供必要的理论基础。

根据高职高专培养高素质技能型人才的目标和特点,结合印刷专业教学实际,本书编写时尽量避免偏多、偏深、偏难内容的介绍,力求体现简洁性与实用性,以够用为度。

本书共 11 章,由天津职业大学生物与环境工程学院的教师编写,其中第 1 章至 5 章由张桂珍编写,第 6 章、第 8 章至 11 章由李霞编写,第 7 章由何洁编写。本书主编为李霞和张桂珍,参编为何洁。

本书在编写过程中,得到了有关领导及许多老师的大力支持,在此一并表示感谢。

由于编者水平所限,错误和不当之处在所难免,敬请使用本书的师生予以指正。

编者

2007 年 10 月

目 录

1 化学反应速率与化学平衡	(1)
1.1 化学反应中的质量关系和能量关系	(2)
1.2 化学反应速率	(8)
1.3 化学平衡	(12)
复习思考题	(21)
习题	(24)
2 解离平衡	(26)
2.1 水的解离平衡和溶液的酸碱性	(26)
2.2 弱酸、弱碱的解离平衡	(28)
2.3 同离子效应与缓冲溶液	(31)
2.4 盐类的水解平衡	(35)
复习思考题	(39)
习题	(40)
3 沉淀溶解平衡	(42)
3.1 沉淀溶解平衡	(43)
3.2 沉淀的生成和溶解	(46)
复习思考题	(51)
习题	(53)
4 氧化还原平衡	(54)
4.1 氧化还原反应的基本概念	(55)
4.2 氧化还原反应方程式的配平	(57)
4.3 原电池和电极电势	(59)
4.4 电极电势的应用	(64)
4.5 电解及其在印刷工业中的应用	(69)
4.6 金属的腐蚀与防止	(71)
复习思考题	(75)
习题	(78)
5 原子结构	(81)



5.1 玻尔原子模型	(82)
5.2 原子结构的近代概念	(83)
5.3 原子中核外电子的分布	(88)
5.4 元素性质的周期性	(93)
复习思考题	(97)
习题	(99)
6 分子结构	(102)
6.1 离子键	(103)
6.2 共价键的价键理论	(104)
6.3 杂化轨道和分子的几何构型	(109)
6.4 配位键和配位化合物	(114)
6.5 分子间的作用力	(114)
6.6 氢键	(118)
复习思考题	(119)
习题	(119)
7 配位化合物	(122)
7.1 配位化合物的基本概念	(123)
7.2 配位化合物的结构	(125)
7.3 螯合物	(129)
7.4 配合物形成体在周期表中的分布	(130)
7.5 配位化合物的应用	(131)
复习思考题	(132)
习题	(133)
8 有机和高分子化合物概论	(134)
8.1 有机化学概述	(135)
8.2 有机化合物的分类、命名和结构	(137)
8.3 有机化合物的重要反应	(148)
8.4 高分子化合物概述	(158)
8.5 高聚物的合成反应	(165)
8.6 几种常用的高分子化合物	(169)
复习思考题	(175)
习题	(175)
9 芳香族重氮和偶氮化合物	(178)

9.1 重氮化合物的种类和重氮化反应	(179)
9.2 重氮盐的化学性质	(183)
9.3 醌、苯醌和蒽醌及重氮醌	(191)
9.4 偶氮化合物和偶氮染料,碳烯和氮烯	(202)
复习思考题	(209)
习题	(209)
10 杂环化合物	(212)
10.1 杂环化合物的分类和命名	(214)
10.2 五元杂环化合物的结构和芳香性	(216)
10.3 五元杂环化合物的化学性质	(217)
10.4 六元杂环化合物——吡啶和喹啉	(220)
复习思考题	(224)
习题	(224)
11 染料化学	(227)
11.1 染料的分类与命名	(228)
11.2 光和物质颜色的关系	(230)
11.3 染料的发色理论	(233)
11.4 染料分子结构与吸收光谱的关系	(235)
11.5 外界因素对染料吸收光谱的影响	(242)
11.6 有机颜料	(245)
复习思考题	(247)
习题	(248)
附录	(249)
参考文献	(260)

1

化学反应速率与化学平衡

本章学习目标:

1. 掌握理想气体状态方程式,学会用分压及分压定律的概念进行一些基本计算。
2. 掌握反应速率理论,并能用该理论解释反应速率的快慢。
3. 掌握平衡移动原理,熟悉各种因素对化学平衡的影响。
4. 熟练地进行一般化学平衡及平衡移动的计算。

化学反应的质量关系和能量关系以及化学反应速率与化学平衡问题,在科研、生产和人类生活中具有重要意义。

本章首先阐述化学反应中的质量关系和能量关系,在此基础上利用活化能和活化分子的概念,着重讨论影响反应速率的各种因素,论述化学平衡及其移动规律和有关计算,并介绍这些原理在实际中的应用。



1.1 化学反应中的质量关系和能量关系

1.1.1 化学反应中的计量

化学反应常伴随质量和能量(热、电、光能等)的变化。要测定或计算物质的质量、溶液的浓度、反应的温度以及气体的压力和体积等,首先需要掌握化学中常用的量和单位以及有关的定律。

1. 物质的量及摩尔质量

化学上规定,用“物质的量”表示某物质的数量,单位名称为摩尔,符号为 mol。物质的量为 1 mol 的某物质,表示有 6.023×10^{23} 个该物质的粒子(6.023×10^{23} 称为阿伏加德罗常数,记作 N_A ,为 0.012 kg¹²C 所含的碳原子数目)。因此,若某物质系统中所含基本单元的数目为 N_A 时,则该物质系统的“物质的量”即为 1 mol。例如:

1 mol O_2 表示有 N_A 个氧分子;

2 mol C 表示有 $2 N_A$ 个碳原子;

3 mol Cl^- 表示有 $3 N_A$ 个氯离子;

4 mol($H_2 + O_2$)表示有 $4 N_A$ 个($H_2 + O_2$)的特定组合体,其中含有 $4 N_A$ 个氢分子和 $2 N_A$ 个氧分子。

可见在使用摩尔这个单位时,一定要指明粒子的符号,否则示意不明。例如,若笼统说“1 mol 氯”,就难以断定是指 1 mol 氯分子还是指 1 mol 氯原子或氯离子。

在混合物中,某物质的物质的量(n_i)与混合物的物质的量(n)之比,称为该物质的摩尔分数(x_i)。例如,在含有 1 mol N_2 和 3 mol H_2 的混合气体中, N_2 和 H_2 的摩尔分数分别为:

$$x_{N_2} = \frac{1 \text{ mol}}{(1+3) \text{ mol}} = \frac{1}{4}$$

$$x_{H_2} = \frac{3 \text{ mol}}{(1+3) \text{ mol}} = \frac{3}{4}$$

单位物质的量的物质所具有的质量称为该物质的摩尔质量(M),单位为 $kg \cdot mol^{-1}$ 或 $g \cdot mol^{-1}$ 。以物质的质量(m)除以该物质的物质的量(n),即为摩尔质量:

$$M = \frac{m}{n}$$

1 mol 任何粒子或物质的质量当以克为单位时,其摩尔质量在数值上等于该粒子或物质的相对原子质量或相对分子质量(M_r)。例如, H_2 的相对分子质量为2.02,则 H_2 的摩尔质量即为 $2.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。B 物质的物质的量可由下式求出:

$$n_B = \frac{m_B(\text{g})}{M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

式中 m_B 表示 B 物质的质量,以克为单位。

例如,10.0 g H_2 的物质的量为:

$$n_{H_2} = \frac{10.0 \text{ g}}{2.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.95 \text{ mol}$$

2. 物质的量浓度

混合物(主要指气体混合物或溶液)单位体积中所含某物质 B 的物质的量(n_B)称为该物质的物质的量浓度(c_n),由下式求出:

$$c_n = \frac{n_B}{V}$$

式中 V 为混合物体积。对溶液来说,物质的量浓度则表示 1 L 溶液中所含溶质 B 的物质的量,其单位名称为摩尔每升,符号为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。物质的量浓度可简称为浓度。

【例 1-1】 在少量水中加入 350.64 g $\text{NaCl}(\text{s})$ 使之溶解,然后再将所得溶液稀释至 3.0 L,试求此溶液的物质的量浓度(浓度)。

解: $M_{r, \text{NaCl}} = 22.99 + 35.45 = 58.44$

$$M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据

$$n_B = \frac{m_B}{M}$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{350.64 \text{ g}}{58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.00 \text{ mol}$$

又根据

$$c_n = \frac{n_B}{V}$$

则

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{6.00 \text{ mol}}{3.0 \text{ L}} = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. 气体的计量

(1)理想气体状态方程 理想气体是一种假想的气体,它要求气体分子间没有相互作用力,分子本身不占体积。其压力、体积、温度及物质的量之间的关系



可由下式描述:

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

式中: p ——气体压力,单位为帕(Pa);

V ——气体体积,单位为立方米(m^3);

n ——物质的量,单位为摩尔(mol);

T ——气体的热力学温度,单位为开(K);

R ——摩尔气体常数,又称气体常数。

式(1-1)称为理想气体状态方程,只有理想气体才能完全遵守这个方程式。而实际工作中的气体都是真实气体,当压力不太高和温度不太低时,分子间距离大,它们之间的作用力和分子本身的体积可以忽略,实际气体的存在状态接近于理想气体,因此,可用理想气体状态方程进行计算。

实际测得,在温度为 273.15 K 和 101.325 kPa 压力条件下,1.000 mol 气体的摩尔体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,则 R 值可由式(1-1)求出:

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

R 的数值与气体种类无关,所以也称通用气体常数。

【例 1-2】 一个体积为 40.0 dm^3 的氮气钢瓶,在 25°C 时,使用前压力为 12.5 MPa。求钢瓶内压力降为 10.0 MPa 时所用去的氮气的质量。

解:使用前钢瓶中的 N_2 物质的量:

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{12.5 \times 10^6 \text{ Pa} \times 40.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 25) \text{ K}} = 202 \text{ mol}$$

使用后钢瓶中的 N_2 物质的量:

$$n_2 = \frac{p_2 V}{RT} = \frac{10.0 \times 10^6 \text{ Pa} \times 40.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 25) \text{ K}} = 161 \text{ mol}$$

所用的氮气质量:

$$m = (n_1 - n_2) M = (202 - 161) \text{ mol} \times 28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.1 \times 10^3 \text{ g} = 1.1 \text{ kg}$$

(2)理想气体分压定律 在生产和科学实验中,常遇到的是多组分混合气体。研究表明,只要混合气体的各组分之间互不反应,可视为互不干扰,每种组分气体均匀地充满整个容器,对容器内壁产生压力,如同各自单独存在一样。那么,在混合气体中,某组分气体所产生的压力称为该组分气体的分压,等于相同温度下各组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。1801 年,英

国科学家道尔顿从大量实验中总结出组分气体的分压与混合气体总压之间的关系,这就是著名的道尔顿分压定律。

表示形式为:混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。例如,由 A、B、C 三种组分组成混合气体,则分压定律可表示为:

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C \quad (1-2)$$

式中: $p_{\text{总}}$ 为混合气体总压; p_A 、 p_B 、 p_C 为 A、B、C 三种组分气体的分压。

理想气体定律同样适用于混合气体。若以 n_i 表示组分气体 i 物质的量, $n_{\text{总}}$ 表示各组分气体物质的量的总和, p_i 表示某组分气体的分压, V 、 T 分别为混合气体的体积和温度,则有:

$$p_i V = n_i RT$$

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT$$

将上式除以下式,则得:

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}} \quad (1-3)$$

式中 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}}$ 为组分气体的摩尔分数。式(1-3)表示,混合气体中组分气体 i 的分压等于组分气体的摩尔分数与混合气体的总压之积。这是分压定律的第二种表示形式。

【例 1-3】 35 °C 时,在 20 L 容器中含有 2.50×10^{-3} mol H_2 , 1.00×10^{-3} mol He 和 3.00×10^{-4} mol Ne,求 35 °C 时的总压是多少?

$$\begin{aligned} \text{解: } p_{\text{H}_2} &= \frac{n_{\text{H}_2} RT}{V} \\ &= \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 35) \text{ K}}{20.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 320 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{He}} &= \frac{n_{\text{He}} RT}{V} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 35) \text{ K}}{20.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 128 \text{ Pa} \end{aligned}$$

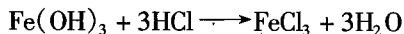
$$\begin{aligned} p_{\text{Ne}} &= \frac{n_{\text{Ne}} RT}{V} \\ &= \frac{3.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 35) \text{ K}}{20.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 38.4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$p_{\text{总}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{He}} + p_{\text{Ne}} = (320 + 128 + 38.4) \text{ Pa} = 486.4 \text{ Pa}$$



1.1.2 化学反应中的质量关系

参与化学反应前各种物质的总质量等于反应后全部生成物的总质量,这是化学反应的一个基本定律,即质量作用定律。根据质量作用定律,用化学反应方程式可表示化学变化中质和量的关系。例如:



一个配平的反应方程式,各物质的物质的量之比等于其化学式前的系数之比。据此,可从已知反应物的量计算生成物的理论产量,或从所需产量计算反应物的量。

1.1.3 化学反应中的能量关系

1. 基本概念和术语

(1)系统、环境 化学上,为了研究问题的方便,常把研究的对象与周围的物质分开,划分出的研究对象称为系统。系统以外的部分称为环境。例如,研究试管中 NH_4Cl 在水溶液中的反应,则 NH_4Cl 水溶液就是系统,而试管和试管以外的其余部分就是环境。

(2)相 根据系统中物质的形态和分布的不同,又将系统分为不同的相。将系统中任何具有相同物理性质和相同化学性质的均匀部分称为相。相与相之间存在明显的界面。

又根据系统中所含相的多少,可将系统分为单相系统和多相系统。只有一个相的系统称为单相系统,否则为多相系统。根据相的定义可推知以下规律。

①单相系统不一定只有一种物质。例如,含有多种气体成分的系统或氯化钠水溶液的系统,虽然系统中不止一种物质,但它们在系统中只形成一个相,因此为单相系统。

②具有相同化学组成的系统不一定是单相系统。若系统中同一物质处于不同的聚集状态会形成不同的相,气体部分称为气相,液体部分称为液相,固体部分称为固相。例如,冰水共存则为两相,这是一个典型的液固平衡系统。

③具有相同聚集状态的系统不一定是单相系统。例如,油和水是两种互不相溶的物质,放在一起时则形成两个相,两者之间存在着界面,且界面两边的物理、化学性质不相同,因此为多相系统。对于固体,一般是一种固体构成一个相。

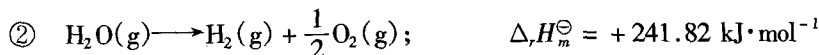
2. 化学反应热和反应焓变

(1) 恒压反应热和反应焓变 化学反应时,如果系统不做非体积功^①,反应终了温度恢复到反应前的温度时,化学反应过程中吸收或放出的热量,称为该反应的反应热。反应热一般可由实验测定,也可通过计算求得。通常,化学反应是在密闭容器(恒容)或敞口容器(恒压)条件下进行的。若化学反应在恒容条件下进行,其反应热称为恒容反应热(Q_v);若在恒压条件下进行,其反应热称为恒压反应热(Q_p)。恒压反应热与焓 H ^② 有关:

$$Q_p = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}} = \Delta H$$

即恒压反应热等于体系的焓变。若一反应的 Q_p 或 ΔH 为负值,表明此反应为放热反应;反之,若 Q_p 或 ΔH 为正值,则该反应为吸热反应。

(2) 热化学方程式 标出反应热效应的化学方程式称为热化学方程式。例如,下列反应在热化学标准状态及 298 K 下的热化学方程式为:



其中:①式表示反应放出热量 $393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;②式表示反应吸收热量 $241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15 K) 读作温度在 298.15 K 时的标准摩尔反应焓变。 $\Delta_r H_m^\ominus$ 符号中:r 表示一般的化学反应;m 表示按指定的化学计量方程式进行反应,其反应进度^③为 1 mol;“ $\ominus$ ”读作标准,表示反应系统中各物质都处于标准状态(简称标准态)^④。

书写和使用热化学方程式时要注意以下几点。

① 注明反应的各物质的聚集状态。通常以 g、l 和 s 分别表示气、液、固态。

① 系统因体积变化反抗外力所做的功称为体积功。除体积功以外,其他形式的功统称为非体积功,如机械功、电功、表面功等。

② 焓具有能量的量纲,关于焓的确切定义将在物理化学中学习。

③ 有关此问题可参见:大连理工大学无机化学教研室.无机化学[M].第3版.北京:高等教育出版社,1990。

④ 标准态是热力学中的重要概念。

气体物质的标准态是指其压力(或在混合气体中的分压)值为标准压力,即 100 kPa;

液体或固体的标准态是指处在 $p^\ominus$ 下的纯液体或固体;

溶液的标准态是指该溶液的浓度 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

在标准态中只规定了压力为 $p^\ominus$ (100 kPa),而没有指定温度。IUPAC 推荐选择 298.15 K 作为参考温度。所以通常在手册或专著中查到的有关热力学数据大都是 298.15 K 时的数据。

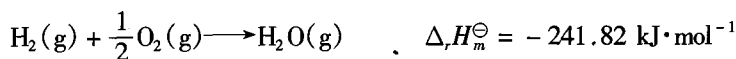


物质处于不同聚集状态时反应的焓变不同。例如：



②注明反应的温度和压力。如果温度为 298 K, 习惯上可以不注明。

③同一反应以不同计量数表示时, 则焓变值不同。例如：



若笼统地说 H_2 和 O_2 生成水的反应热效应是多少, 其意义是不明确的。

④正反应的焓变与逆反应的焓变数值相同, 但符号相反。

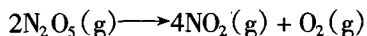
1.2 化学反应速率

1.2.1 反应速率的概念及表达式

各种化学反应进行的快慢程度极不相同。例如, 酸碱中和反应在瞬间即可完成, 而氢和氧化合成水的反应在宏观上却很难观察出来。为了比较化学反应的快慢, 可用化学反应速率(v)作为比较的标准。

化学反应速率是指在一定条件下某化学反应的反应物转变成生成物的速率, 通常以单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。浓度单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 时间单位视反应快慢可用秒(s)、分(min)或小时(h)表示。因此, 反应速率的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。反应速率习惯取正值, 若用反应物浓度的变化表示时, 须在式中加一负号。

例如, 在 298.15 K 下 N_2O_5 的分解反应：



分解反应中各物质的浓度与反应时间的对应关系如表 1.1 所示。

表 1.1 N_2O_5 分解反应中各物质的浓度与反应时间的对应关系

t/s	0	100	300	700
$c_{\text{N}_2\text{O}_5}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2.10	1.95	1.70	1.31

续表

t/s	0	100	300	700
$c_{\text{NO}_2}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.30	0.80	1.58
$c_{\text{O}_2}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.08	0.20	0.40

上述反应的平均速率既可用反应物 N_2O_5 的浓度变化表示,也可用生成物 NO_2 或 O_2 的浓度变化来表示。如在 100 s ~ 300 s 间隔内此反应的平均速率可分别表示为:

$$\bar{v}_{\text{N}_2\text{O}_5} = -\frac{\Delta c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{\Delta t} = -\frac{(1.70 - 1.95)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{(300 - 100)\text{s}} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\bar{v}_{\text{NO}_2} = \frac{\Delta c_{\text{NO}_2}}{\Delta t} = \frac{(0.80 - 0.30)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{(300 - 100)\text{s}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\bar{v}_{\text{O}_2} = \frac{\Delta c_{\text{O}_2}}{\Delta t} = \frac{(0.20 - 0.08)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{(300 - 100)\text{s}} = 0.6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

以上计算结果表明,同一反应的反应速率,当以不同物质的浓度变化来表示时,其数值可能有所不同,但它们之间的比值恰好等于反应方程式中各物质化学式前的系数之比,如上例:

$$\bar{v}_{\text{N}_2\text{O}_5} : \bar{v}_{\text{NO}_2} : \bar{v}_{\text{O}_2} = 1.25 \times 10^{-3} : 2.50 \times 10^{-3} : 0.60 \times 10^{-3} = 2:4:1$$

以上讨论的是一段时间间隔内平均的反应速率,而在不同时间间隔内反应速率则不同,因此,若要描述某一时刻($\Delta t \rightarrow 0$)反应的快慢,需用瞬时速率才能确切表示实际速率,即:

$$v_{\text{N}_2\text{O}_5} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{\Delta t} = -\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt}$$

1.2.2 反应速率理论

历史上先后提出了两种化学反应速率理论,其一是分子碰撞理论,其二是过渡状态理论(又称活化配合物理论),以阐明反应的快慢及其影响因素。

1. 碰撞理论

碰撞理论认为:物质之间发生化学反应的必要条件是反应物分子(或原子、离子、原子团)之间必须发生碰撞,但分子间的碰撞并非都能发生反应,对大多数化学反应来说,只有少数或极少数分子的碰撞导致了反应的发生,其他绝大多数碰撞是无效的弹性碰撞。这种能发生反应的碰撞,称为有效碰撞。发生有效碰

碰撞应具备以下两个条件:

①碰撞时反应物分子应有适当取向;

②反应物分子应有足够高的能量,以克服分子相互靠近时价电子云之间的斥力,使旧键断裂新键形成。

分子发生有效碰撞所必备的最低能量若以 E_0 表示,则能量等于或大于 E_0 的分子称为活化分子。能量低于 E_0 的分子称为非活化分子或普通分子,非活化分子要吸收足够的能量才能转变为活化分子。活化分子具有的平均能量($\bar{E}^*$)与反应物分子的平均能量($\bar{E}$)之差称为反应的活化能(E_a)。

$$E_a = \bar{E}^* - \bar{E}$$

活化能 E_a 越大的反应,活化分子百分数越小,反应进行越慢;反之,活化能越小的反应,活化分子百分数越大,反应进行越快。由反应的本性所决定,不同的反应有其特定的活化能。活化能可由实验测定,大多数反应的活化能在 $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。活化能小于 $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的反应可在瞬间完成,如酸碱中和反应;活化能大于 $420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的反应,其速率非常慢。碰撞理论较好地解释了有效碰撞,但并未考虑分子的内部结构,也不能说明反应过程及其能量变化。因此,人们又在碰撞理论基础上,建立起过渡状态理论。

2. 过渡状态理论

过渡状态理论认为:化学反应不只是通过反应物分子之间的简单碰撞就能完成的。当具有适当取向的活化的反应物分子相互碰撞时,先要经过一个中间的过渡状态,形成一种活化配合物,之后才分解为产物。例如: $A + BC \longrightarrow AB + C$ 的反应, A 和 BC 的活化分子碰撞后,形成了活化配合物 $[A \cdots B \cdots C]$,其能量高,不稳定,一经形成,立即分解。它既可以分解为产物 AB 和 C,也可分解为反应物 A 和 BC。此过程的能量变化如图 1.1 所示。

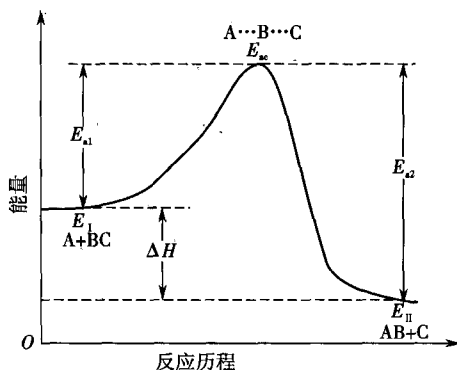


图 1.1 活化配合物势能示意

图中, E_I 为反应前初始态能量; E_{II} 为反应后终态能量; E_{ac} 为活化配合物能量。由图可见,活化配合物能量高于始态也高于终态,形成了一个能峰。只有能量足够高的分子才能越过这一能峰,由反应物转变为产物。过渡状态理论中将