

化学与应用

吴婉娥◎主编



西北工业大学出版社

化学与应用

吴婉娥 主编

西北工业大学出版社

西 安

【内容简介】 本书是面向有大学低年级和具有较少化学基础的读者学习和使用的参考书,全书分为 5 章,第 1 章化学基本原理,介绍了热力学、化学动力学、溶液平衡理论及物质结构等;第 2 章化学与军事武器,介绍了核武器、化学武器、生物武器、常规武器及新概念武器的定义、特点、分类及其危害;第 3 章化学与食品添加剂,介绍了食品添加剂种类、标准及其安全应用;第 4 章化学与军用新材料,介绍了结构材料和功能材料在军事装备中的应用;第 5 章化学推进剂,介绍了液体推进剂和固体推进剂在军事装备中的应用。

本书可供大专院校的化学、应用化学及其他相关专业教师作为教学参考书,也可作为学生拓展化学知识,了解化学知识军事应用的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学与应用/吴婉娥主编. —西安:西北工业大学出版社,2019.1

ISBN 978-7-5612-6446-1

I. ①化… II. ①吴… III. ①应用化学-高等学校-教材 IV. ①O69

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 017718 号

HUAXUE YU YINGYONG

化 学 与 应 用

责任编辑:张珊珊

策划编辑:杨 军

责任校对:朱晓娟

装帧设计:李 飞

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号

邮编:710072

电 话:(029)88491757, 88493844

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西金德佳印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm

1/16

印 张:10.875

字 数:261 千字

版 次:2019 年 1 月第 1 版

2019 年 1 月第 1 次印刷

定 价:30.00 元

如有印装问题请与出版社联系调换

前 言

本书是根据学校相关的人才培养方案的需要,配合大学开设的大学化学、无机化学、化学与应用等课程教学要求编写的,内容力求拓展读者对化学知识的深层次认识,使其正确理解和掌握化学原理在军事装备等中的应用,搭建化学基础理论与相关应用的桥梁。

本书主要阐述了化学原理和军事应用。全书编写的立意在于,从化学的基本原理出发,介绍军事武器、军用装备、推进剂和食品安全等包含的化学原理,探索其中的科学规律。本书化学基本概念清晰,突出基本理论的发展过程及理论体系构架,突出化学知识应用及军事应用特色。

全书共5章:第1章阐述了化学热力学、化学动力学、溶液平衡理论及物质结构等研究对象、发展简史、基础理论体系等;第2章阐述了化学与军事武器,主要介绍核武器、化学武器、生物武器、常规武器及新概念武器的定义、特点、分类及其危害等;第3章阐述了化学与食品添加剂,介绍了食品安全、食品添加剂及其标准、食品添加剂的应用,简单介绍了无公害食品、绿色食品和有机食品等;第4章阐述了化学与军用新材料,介绍了材料、材料化学、结构材料和功能材料在军事装备中的应用及其原理;第5章化学推进剂,介绍了液体推进剂和固体推进剂发展概况及在实际中应用化学推进剂。

本书在编写过程中,参阅了相关文献资料。同时,得到了火箭军工程大学2110工程的支持和资助,还得到贾瑛、马岚、李茸、王焕春的帮助,在此一并表示感谢。

由于水平有限,书中难免有错误、疏漏和不妥之处,恳请广大读者批评指正。

吴婉娥

2018年7月于火箭军工程大学

目 录

第 1 章 化学基本原理	1
1.1 化学反应热力学基础	1
1.2 化学反应动力学基础	4
1.3 溶液中的化学反应平衡理论	11
1.4 物质结构	20
第 2 章 化学与军事武器	32
2.1 核武器	32
2.2 化学武器	37
2.3 生物武器	42
2.4 常规武器	47
2.5 新概念武器	50
第 3 章 化学与食品添加剂	61
3.1 食品安全简介	61
3.2 食品添加剂简介	65
3.3 食品添加剂	67
3.4 食品添加剂应用实例	90
3.5 无公害食品、绿色食品和有机食品	103
第 4 章 化学与军用新材料	112
4.1 材料概述	112
4.2 结构材料在军事装备中的应用	115
4.3 功能材料在军事装备中的应用	128
第 5 章 化学推进剂	139
5.1 推进剂概论	139
5.2 液体火箭推进剂之氧化剂	141
5.3 液体火箭推进剂之燃烧剂	144
5.4 固体推进剂概述	148
5.5 均质固体推进剂	149
5.6 异质固体推进剂	151
参考文献	167

第 1 章 化学基本原理

化学是自然科学的一种,是在分子、原子层次上研究物质的组成、性质、结构与变化规律,创造新物质的科学。“化学”就是“变化的科学”。化学中存在着化学变化和物理变化两种变化形式。化学在发展过程中,依照所研究的分子类别和研究手段、目的、任务的不同,派生出不同层次的许多分支。在 20 世纪 20 年代以前,有无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四个分支;20 年代以后,又出现了生物化学、高分子化学、环境化学、核化学、药物化学等多个交叉科学。但其基本原理没有变,本章就将其基本原理进行简单叙述,包括化学反应热力学、化学反应动力学、溶液平衡理论,以及物质结构。

1.1 化学反应热力学基础

1.1.1 化学热力学研究的对象和基本任务

化学热力学是物理化学中最早发展起来的一个分支学科,主要研究内容是应用热力学原理研究物质系统在各种物理和化学变化中所伴随的能量变化、化学现象和规律,依据系统的宏观可测性质和热力学函数关系判断系统的稳定性、变化的方向和限度。化学热力学主要解决化学反应中的两个问题:一是化学反应中能量是如何转化的;二是化学反应朝着什么方向进行及其限度。

热力学是讨论大量质点的统计平均行为,即物质的宏观性质,它不涉及物质内部结构,不需要对物质的微观结构预先作任何假定,故所得的结论有高度的可靠性。但热力学的局限性也在于此。由于它不涉及物质的内部结构及时间的概念,因此它只能告诉我们一定条件下反应进行的可能性,而不能告诉我们反应如何进行及其速率大小。

1.1.2 化学热力学发展简史

化学热力学的主要理论基础是经典热力学。热力学的历史始于热力学第一定律,100 多年来,化学热力学有了很大的发展和广阔的应用。

19 世纪上半叶,作为物理学的巨大成果,“能”的概念出现了;人们逐渐认识到热只是能的多种可互相转换的形式之一,于是热力学应运而生。19 世纪中叶,人们在研究热和功转换的基础上,总结出热力学第一定律和热力学第二定律,解决了热能和机械能转换中在量上的守恒和质上的差异。1873—1878 年,吉布斯进一步总结出描述物质系统平衡的热力学函数间的关系,并提出了相律。20 世纪初,能斯特提出了热定理,使“绝对熵”的测定成为可能。为了运用热力学函数处理实际非理想系统,1907 年,路易斯提出了逸度和活度的概念。热力学的这些基本定律是以大量实验事实为根据建立起来的,在此基础上,又引进了三个基本状态函数:温度、内能、熵,共同构成了一个完整的热力学理论体系。至此,经典热力学建立起完整的体系。

1.1.3 化学热力学基础

1.1.3.1 热力学定律

1. Hess(盖斯)定律

俄国的盖斯很早就从化学研究中领悟了一些能量守恒的思想。1836年,盖斯向彼得堡科学院报告:“经过连续的研究,我确信,不管用什么方式完成化合,由此发出的热总是恒定的,这个原理是如此之明显,以至于如果我不认为已经被证明,也可以不假思索就认为它是一条公理。”此后,盖斯从各方面对上述原理进行了实验验证,并于1840年提出了著名的Hess定律:“当组成任何一种化学化合物时,往往会同时放出热量,这热量不取决于化合是直接进行还是经过几步反应间接进行。”

2. 热力学第一定律

能量具有各种不同的形式,它们之间可以相互转化,而且在转化过程中能量的总值不变,即能量守恒定律。将能量守恒定律应用在以热和功进行能量交换的化学热力学过程就称为热力学第一定律。

系统与环境间的能量交换,通常有热和功两种形式。假设某一系统的起始状态内能为 U_1 ,与环境间进行了热 Q 和功 W 的交换,而变化到具有内能为 U_2 的另一状态,根据热力学第一定律,则有下列关系:

$$U_2 = U_1 + Q + W$$

于是系统由始态变化到终态时内能的变化值为

$$U_2 - U_1 = Q + W$$

即

$$\Delta U = Q + W \quad (1-1)$$

式(1-1)是热力学第一定律的数学表达式。其物理意义是,当只发生能量交换时,系统内能的变化量应来源于系统在变化过程中供给的热和功。

热量 Q :当系统从环境吸收的热量为正值,系统向环境释放的热量为负值。

功 W :系统对环境做的功为负值;环境对系统做的功为正值。当系统发生变化时,除热以外,系统与环境的各种能量形式的能量传递,都称为功。功的种类很多,如机械功、体积功、电功和引力功等,均可概括为力和位移的乘积。在化学变化中,最常遇到的是因为气体体积膨胀或压缩而产生的体积功,其余种类的功,均为非体积功。

内能变化量 $\Delta U = U_2 - U_1$,即终态内能与始态内能之差值。 $\Delta U > 0$,则 $U_2 > U_1$,表示系统的内能增加; $\Delta U < 0$,则 $U_2 < U_1$,表示系统的内能减少。一个封闭系统内部能量的总和,包括其中各种分子的动能、分子间的热能和分子内部的电子势能、动能,以及核能等等,称为系统的内能(热力学能)。

热力学第一定律的一个重要推论是,永动机是不存在的。一个系统如果对外做功,就需要从外界输入能量或者消耗内能。若在内能不变 $\Delta U = 0$,从不消耗外界能量($Q = 0$),而要对外做功($W = 0$),这显然是不可能做到的。

3. 热力学第二定律

热力学第二定律有多重表达方式,各种说法是等效的,从一种说法可以推证出其他的说法。其中常见的一种表达方式是,在孤立系统的任何自发过程中,系统的混乱度,即熵,总是增

加的。即

$$\Delta S_{\text{孤}} > 0 \quad (1-2)$$

孤立系统是指与环境不发生物质和能量交换的系统。

表达方式之二:力学能可全部转换成热能,但是热能却不能以有限次的实验操作全部转换成成功(热机不可得)。

表达方式之三:如果没有与之联系的、同时发生的其他变化的话,热永远不能从冷的物体传向热的物体。

4. 热力学第三定律

若将绝对零度时完美晶体中的每种元素的熵值取为0,则一切物质均具有一定的正熵值;但是,在绝对零度时,完美晶体物质的熵值为0。绝对零度不可达到但可以无限趋近。

1.1.3.2 化学反应进行的方向

自然界中发生的化学反应不但伴随有能量的变化,而且都有一定的方向。我们将无需外界干涉便可自动发生的反应称为自发反应。例如碳在氧气中的燃烧反应,无需外界干涉,便可自动生成二氧化碳,并放出热量,但其逆过程却不会自动发生,即二氧化碳不会自动分解成氧气和碳,也就是说化学反应进行是有方向的。

吉布斯函数变 ΔG 可近似地认为是等温、等压条件下系统内分子、原子的势能变化之和。这个能量才是系统发生反应的真正推动力,凡是势能降低的过程都是自发进行的。用化学反应中的吉布斯函数变可判断一个化学反应能否进行。

可见由吉布斯函数即可定量判定出化学反应的方向。具体来说: $\Delta G < 0$ 的化学反应一定能正向自发进行,即在恒温、恒压下的化学反应总是向着吉布斯函数减小的方向进行。 $\Delta G > 0$ 的正向化学反应,都不能自发进行,即化学反应的吉布斯函数增加,则需要外力做功,为非自发反应;相反,它们的逆反应是能够自发进行的;如果 $\Delta G = 0$ 时,化学反应进行到了极限,处于平衡状态。

1.1.3.3 化学反应进行的限度及化学平衡

吉布斯函数变 ΔG 从能量的角度指出了反应能否自发进行和自发进行的限度。当一个化学反应 $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$ 进行到极限时,其 $\Delta G = 0$,尽管从微观上看其正、逆反应绝不会停止,但在一定条件下,正、逆反应速率相等,此时系统所处的状态为化学平衡状态,化学平衡的实质是动态平衡,其程度可以用平衡常数衡量。

1. 平衡常数 $K^\ominus$ 的表达式

对于可逆反应: $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$

任一时刻 $p_A \quad p_B \quad p_Y \quad p_Z$

平衡状态 $p_A^\ominus \quad p_B^\ominus \quad p_Y^\ominus \quad p_Z^\ominus$

$$Q_p = \frac{[p_Y/p^\ominus]^y [p_Z/p^\ominus]^z}{[p_A/p^\ominus]^a [p_B/p^\ominus]^b} \quad (1-3)$$

平衡时有

$$K^\ominus = \frac{[p_Y^\ominus/p^\ominus]^y [p_Z^\ominus/p^\ominus]^z}{[p_A^\ominus/p^\ominus]^a [p_B^\ominus/p^\ominus]^b} \quad (1-4)$$

式中, $K^\ominus$ 称为平衡常数。在平衡常数表达式中,对纯固体或纯液体,可以认为它们的分压(或浓度)是标准态的,所以相对浓度为“1”,在方程式中没有表达出来。

注意:

(1) $K^\ominus$ 与 Q 的区别, $K^\ominus$ 中各项为平衡分压(或浓度), 而 Q 中各项为任意给定的分压(或浓度)。由于代入相对分压(或浓度), 故 $K^\ominus$ 为无量纲的数值。

(2) 标准平衡常数 $K^\ominus$ 与标准吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的关系可表示为

$$\lg K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{2.303RT} \quad (1-5)$$

可以根据反应的吉布斯函数变求反应的平衡常数。

2. 影响化学平衡移动的因素

平衡常数首先决定于反应。不同反应的平衡常数不同; 对同一反应, 若方程式的写法不一样, 则它的平衡常数表达式不同, 平衡常数值也不一样。反应方程式中的计量数扩大或缩小几倍, 相应地, 它的平衡常数的幂指数也要扩大或缩小几倍。如果两个化学方程式相加或相减, 则它们的平衡常数相乘或相除, 这种运算规则, 称为多重平衡法则。

对于确定反应方程式、确定温度的反应, 其平衡常数不随各组分的压强或浓度的改变而改变, 但其组分的压强或浓度改变时, 平衡要发生移动。在表达式中, 当起始时的分母值增大后, 只有分子值也增大才能保持分数值不变, 因此增加反应物的压强或者浓度时, 可造成生成物的压强或者浓度增加, 使反应的平衡向着生成物方向移动。

对于确定反应方程式、确定温度的反应, 如果不改变反应物或生成物的浓度或压强, 仅仅通入不参与反应的气体或溶剂, 例如惰性气体, 实验表明, 其平衡常数不会改变。

温度不仅影响着平衡常数, 而且还影响化学平衡的移动。升高温度, 对吸热反应来说, $K^\ominus$ 值增大, 意味着生成物浓度或压强增大, 即平衡向生成物方向移动; 同理, 对放热反应来说, 升高温度, 平衡向反应物方向移动。反之, 降低温度, 平衡移动的方向也相反。

关于化学平衡移动的规律, 法国化学家勒·夏特列等人经过长期研究, 总结出一个重要的化学规律: 在系统达到平衡后, 若改变平衡系统的条件之一(如温度、压强或浓度等), 则平衡便要削弱这种改变的方向移动。

1.2 化学反应动力学基础

1.2.1 化学反应动力学的研究对象和基本任务

化学反应动力学是研究化学反应速率和化学反应机理的重要理论。其研究对象包括两个方面: 化学反应速率的影响因素(内因和外因)和化学反应机理。影响化学反应速率的内因研究物质结构、存在状态等对化学反应速率的影响。影响化学反应速率的外因研究浓度、温度、压力、催化剂、介质、反应器大小等外部环境条件。而化学反应机理主要研究化学反应进行的历程、步骤等, 揭示反应宏观与微观机理, 更好地理解化学反应的本质, 建立总包反应与基元反应的定量关系等。

1.2.2 化学反应动力学发展简史

化学反应动力学的发展经历了三个阶段:

第一阶段: 宏观反应动力学阶段, 时间 19 世纪后半叶至 20 世纪初。此阶段重要的贡献有

两个:质量作用定律和阿伦尼乌斯定律。

19世纪中期,G. M. 古德贝格(G. M. Guldberg)和 P. 瓦格(P. Waadge)建立了重要的质量作用定律,说明化学反应速率与反应物的有效质量成正比关系,此处有效质量即现在所说的浓度。近代实验证明,质量作用定律只适用于基元反应,因此该定律可以更严格完整地表述为:基元反应的反应速率与各反应物的浓度的幂的乘积成正比,其中各反应物的浓度的幂的指数即为基元反应方程式中该反应物化学计量数的绝对值。

1889年瑞典化学家阿伦尼乌斯提出活化分子和活化能的概念,导出化学反应速率常数与温度的指数关系式:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-6)$$

即著名的阿伦尼乌斯方程。式中 k 为温度为 T 时的反应速率常数; A 为频率因子,代表单位体积每秒分子碰撞的次数; E 为反应的活化能; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度; e 为自然对数的底。这个定律并不是对所有反应普遍准确适用,然而所揭示的物理意义,对化学动力学理论的发展具有决定的意义。

第二阶段:基元反应阶段,时间为20世纪初至60年代。此阶段重要的贡献有两个理论和一个发现。

理论一:化学反应的简单碰撞理论。1918年美国的科学家 McC. Lewis 发现并建立的化学反应速率理论的模型。该理论认为,发生化学反应的充分必要条件是反应物分子必须相互接近,然后发生碰撞。但是要计算反应速率,必须能提出反应判据。根据气体分子运动论,可以计算分子的碰撞频率及活化分子分率,从理论上得出反应比速的指数定律:

$$k = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-7)$$

$$Z_0 = \pi \sigma^2 \sqrt{U_1^2 - U_2^2} \quad (1-8)$$

该定律的计算结果与 HI 气相合成反应实验十分符合。但该理论过于简单,无法解决分子的碰撞频率、活化分子的分率等问题。

理论二:过渡态理论。1935年,由 Eyring, Evans 和 Polany 等人在统计热力学和量子力学的基础上提出,他们在简单碰撞理论的基础上,借助于量子力学计算分子中原子间势能的方法,求得了反应体系的势能面,并逐渐形成了化学反应的“过渡态理论”。该理论继承了简单碰撞理论的合理部分,认为反应物分子进行有效碰撞后,首先形成一个过渡态(活化络合物,即势能面最小能途径上的最高点),然后活化络合物分解形成产物。Eyring 用统计力学得出了反应比速的普遍公式:

$$k = \frac{RT}{Lh} K^\ddagger = \frac{RT}{Lh} - \frac{f_{ABC}^\ddagger}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (1-9)$$

一个发现:链反应的发现。苏联的 Semenov 和英国的 Hinshelwood 两人用不同的实验同时发现了燃烧的“界限”,以后又陆续证实多种燃烧反应也都具有链反应的特征,并由此证明了链反应在化学动力学上的具有普遍意义。

这一时期,元反应速率理论的提出,特别是链反应的发现,使化学动力学由总包反应的研究转向元反应的研究阶段,即由宏观反应动力学逐步向微观反应动力学转移和发展。

第三阶段:分子反应动力学阶段,时间为20世纪60年代至今。其主要贡献有两个方面。

一是快速反应的研究。20世纪30年代建立了光谱法和质谱法检出自由基 $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{CH}_2$ 等之后,50年代激波管逐渐成为研究气相高温快速反应动力学的有效工具。特别是

20 世纪 80 年代,闪光光解技术的应用,实现了化学反应动态历程的观测,开辟了微微秒化学动力学的新天地。

二是分子反应动力学的建立。20 世纪 60 年代后期,将分子束应用于研究化学反应,实现了从分子反应的层次上来观察分子碰撞过程引起化学反应的动态行为。20 世纪 70 年代开始,借助于激光技术使研究深入到量子态-态反应的层次,即研究不同量子态的反应物转化为不同量子态的产物的速率,进而探讨反应过程的微观细节,使化学反应动力学进入一个新的阶段——微观反应动力学阶段。

1.2.3 化学反应动力学基础

1.2.3.1 化学反应速率

1. 化学反应速率的定义

对于一个化学反应,计量式如下:



或者写为

$$0 = \sum_i \nu_i R_i \quad (1-11)$$

其中 ν_i 称为化学计量系数,对于产物而言为正、反应物而言为负。即对于 A 和 B,其中 ν_A 和 ν_B 分别为 $-a$ 和 $-b$,对于 E 和 F,分别为 e 和 f 。

如果反应进度 ξ 表示为 t 时刻 i 物质的物质的量与初始物质的量之差,除以物质的化学计量系数:

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i} \quad (1-12)$$

反应进度随时间的变化率称为反应的转化速率,表示为

$$\dot{\xi} = \Delta\xi / \Delta t \quad (1-13)$$

则反应速率 r 可表示为

$$r = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{V\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-14)$$

对于具体的化学反应而言

$$r = \frac{-1}{Va} \frac{dn_A}{dt} = \frac{-1}{Vb} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{Ve} \frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{Vf} \frac{dn_F}{dt} \quad (1-15)$$

V 为时间 t 的反应体系的体积。如果在反应的进程中,体积 V 是恒定的,则上式可写为

$$r = \frac{-1}{a} \frac{dc_A}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dc_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dc_F}{dt} \quad (1-16)$$

其中 $c_i = n_i/V$,可见反应速率 r 是反应时间 t 的函数,式(1-14)~式(1-16)均表示瞬时速率,单位: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

对于气相反应,压力比浓度容易测定,因此可以用各物质的分压表示速率,其单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$,即

$$r' = \frac{-1}{a} \frac{dp_A}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{dp_B}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dp_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dp_F}{dt} \quad (1-17)$$

对于稀薄气体, $p_i = c_i RT$,有

$$r' = RT r \quad (1-18)$$

2. 化学反应动力学曲线

如果在反应开始($t=0$)以后的不同时间 $t_1, t_2, \dots, t_n$, 测量某一参加反应物种的浓度 $c_1, c_2, \dots, c_n$, 用 c 对时间 t 作图, 即可得到一条曲线, 称之为 $c-t$ 曲线或称为动力学曲线。若在给定时间作曲线的切线, 切线的斜率即为瞬时反应速率。反应开始($t=0$)时的反应速率称为反应的初始速率, 也是最大速率。

3. 反应速率方程和反应级数

当反应温度不变时, 反应动力学曲线为

$$c = c(t) \quad (1-19)$$

$$r = r(t) \quad (1-20)$$

联立式(1-19)和式(1-20)并消去时间变量 t , 即得反应速率与浓度的关系

$$r = f(c) \quad (1-21)$$

这个关系称为化学反应速率方程。将式(1-16)代入式(1-21), 即可得到速率方程的一微分形式为

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = f(c) \quad (1-22)$$

将式(1-22)积分, 得到速率方程的积分式(1-19), 所以式(1-19)有时也称为动力学方程。

一般情况下, 反应动力学曲线是由实验来确定的。

对于一般如式(1-10)所示的化学反应, 若速率方程为

$$r = f(c) = k c_A^{\alpha_A} c_B^{\alpha_B} c_E^{\alpha_E} c_F^{\alpha_F} = k \prod_i c_i^{\alpha_i} \quad (1-23)$$

式中各物质浓度的指数 $\alpha_A, \alpha_B, \alpha_E$ 和 α_F 一般并不与计量系数 a, b, e 和 f 相同, 它们分别称为A, B, E和F的级数, $\alpha_A + \alpha_B + \alpha_E + \alpha_F = n$, 称为反应的总级数。许多化学反应, 反应速率与产物浓度无关, 则 $\alpha_E = 0, \alpha_F = 0$, 但有些复杂反应, 可能也与产物浓度有关, 例如链反应等。

表1-1中列出了一级和二级反应的化学反应速率的表达式及其反应特征。由表中的微分式和积分式可见, 反应级数不同, 最终得到的浓度与时间的关系曲线是不同的。一级反应浓度与时间为指数关系或者 $\ln c$ 对 t 是一直线, 二级反应时, $\frac{1}{c}$ 对 t 作图, 为一直线。可见反应级数有重要影响。

表 1-1 反应速率方程

反应级数	微分式	积分式	浓度与时间的关系	反应的特征
一级反应	$r = k_1 c = -\frac{dc}{dt}$	$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k_1 \int_0^t dt$	$\ln c = \ln c_0 - k_1 t$ 或者 $c = c_0 e^{-k_1 t}$	① $\ln c$ 对 t 作图, 图形是一直线 ② 当 $c = \frac{c_0}{2}$ 时, 半衰期为: $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1}$ ③ 反应物的浓度按指数规律衰减
二级反应	$r = -\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 - \frac{dc}{c^2} = k_2 t$	$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = -k_2 \int_0^t dt$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t$	① $\frac{1}{c}$ 对 t 作图, 图形为一直线 ② 半衰期: $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 c_0}$

4. 速率常数

式(1-23)中的 k 是一个与浓度无关的比例常数,通常称为速率常数。但 k 并不是一个绝对的常数,它与温度、反应介质、催化剂、反应容器的器壁性质等多方面有关。速率常数 k 是一个重要的动力学参数。其单位与反应级数有关。

表 1-2 反应速率常数的单位

级数	速率方程	速率常数 k 的单位
0	$r = k$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$r = kc$	s^{-1}
2	$r = kc^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
3	$r = kc^3$	$\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

1.2.3.2 化学反应速率理论

1. 基元反应

一般的化学反应计量关系给出了反应的始态及终态的化学组成以及参加反应各种物种之间的计量关系,并不能给出反应是经过哪些途径由反应态转化为产物态的信息。因此对于研究化学动力学而言,只有计量关系式是不够的。一般的计量关系式都是由一系列的基元反应组合而成的。

所谓的基元反应就是能够在一次化学行为中完成的反应,而化学行为即指一次分子间的碰撞而发生的化学变化或分子的分解,即基元反应就是一步完成的反应。基元反应中反应物种的分子数称为反应的分子数。基元反应的分子数在气相中不超过三。分子数为一的基元反应为单分子反应;分子数为二的反应为双分子反应,以此类推。

2. 质量作用定律

对于基元反应,可以依据化学计量关系,写出相应的速率方程,例如



速率方程为

$$\frac{d c_{\text{HBr}}}{dt} = k c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} \quad (1-24)$$

可见基元反应的分子数与级数是相同的。单分子反应即为一级反应,双分子反应即为二级反应。

3. 基元反应速率的简单碰撞理论

分子碰撞理论是由 Lewis 于 1918 年提出的。他是在 Arrhenius 理论所提出的活化状态和活化能概念的基础上,认为分子要发生反应,首先必须相互接触碰撞。由于碰撞而生产的中间活化状态,必须具有超过某一数值的内部能量,并具有一定的空间结构。

碰撞理论的成功之处,一是定量提出和分析了频率因子,其与温度有关;二是对反应的活化能有了进一步的说明,活化能只与反应的本质有关,与温度无关。

碰撞理论假定分子为无结构特征,各向同性的刚性硬球。但实际的分子是具有一定的结构特征的,各向异性的非刚性物质,因此简单的碰撞理论在解释分子取向、能量传递的迟滞效应和屏蔽效应时,遇到了困难。

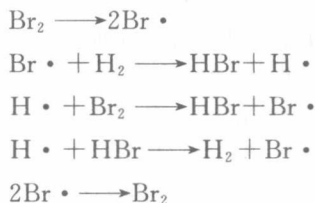
4. 过渡态理论

过渡态又称活化络合物理论或绝对反应速率理论,是1931—1935年由 Eyring H., Evans M. G. 和 Polanyi M. 分别提出的。理论认为,当两个具有足够能量的分子相互接近时,分子的价键要经过重排,能量要经过重新分配,才能变成产物分子,在此过程中要经过一个过渡态,处于过渡态的反应系统称为活化络合物。因此,计算单位时间、单位体积内自反应物方向越过过渡态的体系数目,就能得知反应速率。

1.2.3.3 化学反应机理

化学反应机理即化学反应历程,就是反应究竟按什么途径、经过哪些步骤,才转化为最终产物。由于反应历程涉及分子中旧键的断裂和新键的形成过程,是一个比较复杂的过程。某些反应过程中生成的自由原子或自由基的性质很活泼,寿命极短,当今的实验技术还很难确定它们是否存在,因此真正能弄清反应历程的反应还为数不多。

非基元反应要经过若干个基元反应才能从反应物分子转化为产物分子。反应机理即指一总包反应所包含的各个基元反应的集合。例如,溴化氢的合成反应的机理为五个基元反应的集合:



其中的每一个基元反应又是由许多的基元化学物理反应所组成。同一基元反应的不同基元化学物理反应,参加反应和生成的化学粒子(分子、原子、离子或自由基)其宏观的化学性质是等同的,都可以用上述的化学反应式表征。但是它们的微观的物理性质则有所不同,例如,离子运动可以处在不同的量子数的状态,粒子间相对的空间配置、速度的大小和方向等微观性质彼此可有差异。不同的非基元反应(复杂反应),其反应机理也不相同。

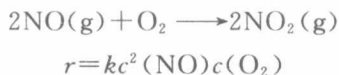
确定反应机理是采用反应机理拟定方法来进行的,通常拟定的机理要通过总包反应与实验数据进行比较,并采用各种实践手段加以检验,常用的就是设计实验确定某种反应机理的可靠性,而同位素的示踪实验就是确定反应机理的常用实验方法之一;通过半经验的量子化学理论计算也能证明自由原子的反应机理的可靠性。

1.2.3.4 影响化学反应速率的因素

影响反应速率的因素分为内因和外因。其中重要的内因为反应物本身的性质。例如,将铁和钛分别放在温度相同的两只盛有相同海水的烧杯中,当铁的表面有了明显的锈蚀时,钛的表面仍看不出什么变化。当反应物确定后,反应速率还与反应物浓度、反应时间、温度及反应所经历的过程,即与反应历程有关。

1. 浓度对反应速率的影响

浓度对化学反应速率的影响可由著名的质量作用定律进行分析。例如基元反应:



上式表明,当 $c(\text{NO})$ 增大一倍时,化学反应速率增大3倍;同样当 $c(\text{O}_2)$ 增大一倍时,化学

反应速率增大一倍,这就是在质量作用定律中反映的浓度对反应速率的影响关系,同时在这个方程中可以看出反应级数对速率的影响。

如果是气态反应物可以用分压代替浓度,分析结果与浓度相同,因为 $p_i = c_i RT$ 。

2. 温度对反应速率的影响

对式 $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ 取对数

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (1-25)$$

当温度由 T_1 变为 T_2 时,其反应速率常数 k 由 k_1 变为 k_2 ,得

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1-26)$$

由式(1-26)可知,对同一反应而言,其速率常数 k 随温度升高而增大。

3. 活化能对反应速率的影响

为什么有些化学反应进行很快,甚至瞬时完成,而有些化学反应进行很慢,甚至觉察不到它们发生反应?这与活化能 E_a 有关。

[例 1] 活化能对反应速率的影响。若 $E_a = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $E_a = 200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,求温度从 300 K 升高到 310 K 时反应速率增大的倍数,即求 $k_{310}/k_{300} = ?$

解 将温度和活化能数据代入式(1-26)得

$$\ln \frac{k_{310}}{k_{300}} = -\frac{100 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right) = 1.293$$

$$\frac{k_{310}}{k_{300}} = 3.64$$

即当活化能为 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,温度升高 10 K,速率常数增大 3.64 倍。

若 $E_a = 200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,求 $k_{310}/k_{300} = ?$

$$\ln \frac{k_{310}}{k_{300}} = -\frac{200 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right) = 2.587$$

$$\frac{k_{310}}{k_{300}} = 13.29$$

由以上计算可以看出:

(1)相同条件下升温,活化能较大的反应, k 增大的倍数较大,即升温对活化能较大的反应有利。

(2)对已达平衡的反应,升温使正逆反应的速率都增大,但活化能较大的反应增加的倍数较大。由于火药的活化能较大,低温时反应速率很小很安全,但升温使活化较大的反应增加倍数较大,因此火药一定要低温储存。

4. 催化剂对反应速率的影响

催化剂又称触媒,它参与化学反应并改变反应历程和反应速率,但不影响化学平衡。能加快化学反应速率的物质叫正催化剂,一般所谓的催化剂都是指正催化剂。催化剂催化某个反应,它本身化学组成、质量和化学性质在反应前后保持不变,但实际反应中反应物不可能很纯,往往使催化剂“中毒”而失去活性。

催化剂反应的特点:①能改变反应速率,而本身在反应前后质量和化学组成均无变化;②只能改变反应速率,但不能改变化学平衡,即不能改变反应的 ΔG ,不能改变反应方向;③有

特殊的选择性。不同的反应需要不同的催化剂；同样的反应如果选择不同的催化剂，将得到不同的产物。

当反应物的浓度和反应温度都一定，催化剂通过改变反应历程而降低了反应的活化能，增大了反应速率常数，从而使反应速率增大。催化剂降低活化能，提高反应速率的能力是惊人的。

1.3 溶液中的化学反应平衡理论

1.3.1 溶液中的酸碱平衡及其应用

酸、碱是常见的物质，在日常生活、科学研究及工农业生产、国防军事等起着重要的作用。酸碱反应是最重要的反应之一。例如生物体内的酸碱平衡、自然界中的酸碱平衡等在维持和维护生态平衡中起到非常重要的作用。人们对酸碱的认识经历了一个由浅入深，由低级到高级的认识过程。

1.3.1.1 酸碱理论发展简史

人们对酸碱的认识有 200 多年的历史，可分为四个阶段。

(1) 第一阶段：表象认识阶段。人们最初认为，有酸味的物质即是酸，能抵消酸味的物质即是碱。

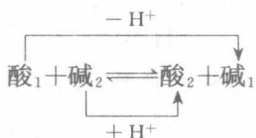
(2) 第二阶段：酸碱电离理论。最早发现酸碱电离理论的科学家是阿伦尼乌斯(S. A. Arrhenius)。该理论的核心和贡献：一是给出了酸碱的明确定义。在水溶液中电离时所生成的阳离子全部是 H^+ 的化合物称为酸；而在水溶液中电离时所生成的阴离子全部是 OH^- 的化合物称为碱。二是给出了酸碱反应的实质，即



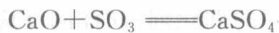
据此， H_2SO_4 ， HCl ， HNO_3 ， HAc ， HF 等都属于酸，而 $NaOH$ ， KOH ， $Ca(OH)_2$ 等都属于碱。酸碱电离理论从物质的化学组成上解释了酸碱的本质，第一次从定量的角度来描写酸碱的性质和它们在化学反应中的行为，是人们对酸碱认识的一次质的飞跃，对化学学科的发展起到了积极的推动作用。

但电离理论无法解释为什么 $NH_3 \cdot H_2O$ (氨水)、 Na_2CO_3 等属于碱，气体 HCl ， NH_4Cl 等属于酸的事实。

(3) 第三阶段：酸碱质子理论。该理论是 1923 年丹麦化学家布朗斯特(N. Brønsted J.) 和英国化学家劳里(T. M. Lowry)分别同时提出的。酸碱质子理论认为，凡是能给出质子的物质都是酸，能够接受质子的物质都是碱，酸碱的概念是具有相对性的。酸碱反应的实质是由较强的酸和较强的碱作用，生成较弱的碱和较弱的酸。相互作用的酸、碱越强，反应进行越完全：



这个理论把酸碱电离理论扩展到不限于以水为溶剂的非水体系。酸碱质子理论也有解释不了的问题，例如，无法说明下列反应是酸碱反应：



在这个反应中 SO_3 显然是酸,但它并未释放质子; CaO 显然是碱,但它并未接受质子。又如实验证明了许多不含氢的化合物(它们不能释放质子,如 AlCl_3 , BCl_3 , SnCl_4)都可以与碱发生反应,但酸碱质子理论无法解释它们是酸。

(4)第四阶段:酸碱电子理论。这是由路易斯(Lewis G. N.)提出的。该理论认为凡具有可供利用的孤对电子的物质都为碱;而能与孤对电子进行结合的物质都为酸。Lewis 电子理论的酸碱范围更加广大,既包括了质子酸碱理论的内容,又把另外一些物质也包括进来,可不受溶剂、离子等条件的限制。

1.3.1.2 酸碱解离平衡

目前教科书中用得较多的仍然是酸碱质子理论。在一元弱酸 HA 的水溶液中存在着如下质子转移平衡:



在平衡时,溶液中 HA , H_3O^+ , A^- 之间存在下列关系:

$$K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HA}) = \frac{[c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^{\ominus}][c(\text{A}^-)/c^{\ominus}]}{[c(\text{HA})/c^{\ominus}]}$$

或简写成:

$$K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (1-27)$$

同样,在弱碱 B 的溶液中存在如下平衡:



$$K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{B}) = \frac{c(\text{BH}^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})} \quad (1-28)$$

弱酸或弱碱的解离平衡常数($K_{\text{a}}^{\ominus}$ 或 $K_{\text{b}}^{\ominus}$)表示在水溶液中物质浓度之间的平衡关系。

大自然的水体中,多为多元弱电解质,尤其多元弱酸、弱碱的存在更普遍。其中二元弱酸 H_2CO_3 或二元共轭碱 CO_3^{2-} 那是必定存在的,有时还有 H_2S 或 S^{2-} 等。多元弱酸或弱碱在水溶液中是分级解离的。

第一步: $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq})$

$$K_{\text{a}1}^{\ominus} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.0 \times 10^{-7}$$

第二步: $\text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$

$$K_{\text{a}2}^{\ominus} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 7.1 \times 10^{-19}$$

总反应: $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$

$$K_{\text{a}}^{\ominus} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)^2 c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = K_{\text{a}1}^{\ominus} K_{\text{a}2}^{\ominus} \quad (1-29)$$

$K_{\text{a}1}^{\ominus}$, $K_{\text{a}2}^{\ominus}$ 分别是 H_2S 的一级和二级解离常数, $K_{\text{a}1}^{\ominus} \gg K_{\text{a}2}^{\ominus}$ 表明该二元弱酸二级解离比一级解离难得多,这主要是因为带两个负电荷的 S^{2-} 对 H^+ 的引力比带一个负电荷的 HS^- 强得多,同时一级解离所生成的 H^+ 又促使二级解离平衡向左移动,结果使二级解离度远远小于一级解离度。由此可见,多元弱电解质的解离一般以一级解离为主。