

电极过程动力学导论

查 全 性

科学出版社

电极过程动力学导论

查 全 性

科 学 出 版 社

1 9 7 6

内 容 简 介

电极过程动力学主要研究金属与电解质溶液接触时所形成界面的基本物理化学性质，特别是通过电流时在这种界面上发生的各种过程——电极过程。

本书主要介绍电极过程动力学的基本理论，内容包括两个部分：在第一部分（第一至七章）中分别介绍各种分部步骤的基本动力学性质、动力学参数的测定方法以及电极反应控制步骤的判别方法等；在第二部分（第八至十一章）则通过对若干重要的气体电极过程和金属电极过程的分析来说明电极过程动力学基本规律的应用及电极反应历程的研究方法。

本书主要供从事电化学和物理化学科学研究工作和教学工作的人员以及从事电镀、电解、化学电源、金属防腐及电分析化学等方面实际工作的人员参考，也可用作物理化学(电化学)专业的高年级大学生的辅助教材。

电 极 过 程 动 力 学 导 论

查 全 性

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1976年12月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1976年12月第一次印刷 印张：12 5/8

印数： 报稿 1—7,130 插页：精 2

报平 1—4,750 字数：333,000

统一书号：13031·490

本社书号：729·13—4

定 价：精装本 2.00 元
平装本 1.55 元

前 言

电极过程动力学是一门由于实际需要而发展起来的学科。它在电化学实践,特别是化学电源、电镀、电解等工业中以及金属保护、电分析化学等方面得到广泛的应用。

本书的主要目的在于向初学者介绍这一学科的基本理论,并结合若干实际电极过程来说明这些理论的应用。全书主要分为两大部分:第一至七章介绍组成电极过程各类分部步骤及其研究方法;第八至十一章则介绍研究电极反应历程的基本方法及若干应用。

由于这一学科还处在发展的阶段,目前对某些问题尚缺乏一致的看法,为了不使初学者感到繁琐,本书中并未企图详尽地罗列各种不同的看法以及有关文献,而用了较多的篇幅来介绍和讨论作者认为是最基本的一些概念,引用的文献也只限于说明问题和进一步学习所必需的。还有,由于作者水平及篇幅的限制,本书中对许多重要的实际问题或者未曾涉及,或者只限于泛论处理这些问题的一般原则而未深入其细节。这样,为了解决某些实际问题,或者是深入了解某些方面的动向,还必需考虑更多的具体问题和参阅更多的文献。作者只是企图使本书中所介绍的基本概念和分析方法多少有助于读者正确地解决所遇到的问题以及运用和评价有关文献。

在书稿的准备过程中,陆君涛、罗明道、陈永言、李少丰、易应文、刘佩芳、黄清安、蔡年生、李国栋、严河清、费锡民、白力军、邹津耘和周运鸿等同志曾参加抄稿及核对工作,尤其是陆君涛同志精心绘制了全部插图,作者在此向他们表示衷心的感谢。

书中必然还存在不少缺点和谬误,希望广大读者指正。

1974年8月于武汉大学

目 录

第一章 电极过程的特征及其研究方法	1
§ 1-1 电池反应与电极过程	1
§ 1-2 电极过程的主要特征及其研究方法	3
§ 1-3 附录：连续反应的分析	9
第二章 电极附近液相中的传质过程	15
§ 2-1 研究液相中传质动力学的意义	15
§ 2-2 有关液相传质过程的若干基本概念	16
§ 2-3 理想情况下的稳态扩散过程	20
§ 2-4 实际情况下的稳态扩散过程	25
§ 2-5 当电极反应速度由扩散步骤控制时极化曲线的形式及其应用	31
§ 2-6 扩散层中电场对稳态电流的影响	35
§ 2-7 平面电极上的非稳态扩散过程	38
§ 2-8 球状电极表面上的非稳态扩散过程	46
§ 2-9 判别电极反应速度是否受扩散步骤控制的方法	50
§ 2-10 附录：(2-35)及(2-40)式的推导	51
第三章 “电极/溶液”界面的基本性质	55
§ 3-1 研究“电极/溶液”界面性质的意义	55
§ 3-2 有关相间电势的若干问题	57
§ 3-3 测量“电极/溶液”界面参数的实验方法及主要结果	66
§ 3-4 “电极/溶液”界面模型的发展	74
§ 3-5 零电荷电势(φ_0)	88
§ 3-6 有机分子在“电极/溶液”界面上的吸附	94
§ 3-7 氢原子和氧在电极上的吸附	108
第四章 电化学步骤的动力学	119
§ 4-1 电极电势对电化学步骤反应速度的影响	119
§ 4-2 平衡电势与电极电势的“电化学极化”	128

§ 4-3	浓差极化对电化学步骤反应速度及极化曲线的影响	134
§ 4-4	电化学步骤动力学参数的快速测定方法	137
§ 4-5	相间电势分布对电化学步骤反应速度的影响——“ ψ_1 效应”	143
§ 4-6	多电子电化学步骤	150
§ 4-7	近代有关电化学步骤基本概念的发展	153
§ 4-8	小结: 电化学步骤和扩散步骤的比较	163
第五章 表面转化步骤		166
§ 5-1	什么是表面转化步骤	166
§ 5-2	均相前置转化步骤	168
§ 5-3	均相平行转化步骤——“催化电流”	176
§ 5-4	均相随后转化步骤	180
§ 5-5	异相转化步骤	182
§ 5-6	如何识别由表面转化步骤控制的电极过程	185
§ 5-7	附录: (5-6*) 式的解法	187
第六章 极谱方法		190
§ 6-1	滴汞电极的特点	190
§ 6-2	滴汞电极的基本性质	193
§ 6-3	各种类型电极过程所引起的极谱电流	196
§ 6-4	滴汞电极上的特殊电流	206
§ 6-5	附录: 依可维奇公式的推导	215
第七章 交流电方法		219
§ 7-1	电解池的等效阻抗及其测量方法	219
§ 7-2	交变电流讯号所引起的表面浓度波动及电极反应完全 可逆时的电解阻抗	223
§ 7-3	电化学步骤反应速度对电解阻抗的影响	227
§ 7-4	表面转化反应速度对电解阻抗的影响	231
§ 7-5	利用非线性极化曲线测量动力学参数	236
§ 7-6	海洛夫斯基示波极谱法 (周期扫描法)	240
第八章 电极反应历程的测定方法		245
§ 8-1	为什么要测定电极反应历程	245
§ 8-2	测定电极反应历程的一般方法	247

§ 8-3 利用反应级数法测定电极反应历程	251
第九章 气体电极过程	257
§ 9-1 氢电极过程的重要性及实验研究方法	257
§ 9-2 氢析出反应机理	262
§ 9-3 氢的阳极氧化	279
§ 9-4 有关氢电极反应的电催化问题	283
§ 9-5 有关平衡氢电极的若干动力学问题	286
§ 9-6 氧电极反应	289
§ 9-7 气体扩散电极简介	302
第十章 金属电极过程(一)阴极过程	315
§ 10-1 研究金属电极过程时所遇到的特殊问题	315
§ 10-2 有关金属离子还原过程的若干基本实验事实	317
§ 10-3 简单金属离子的还原过程与阴离子的影响	321
§ 10-4 金属络离子的还原	327
§ 10-5 有机表面活性物质对金属离子放电过程的影响	335
§ 10-6 电结晶过程的动力学	340
§ 10-7 有关电极表面上金属沉积速度分布的若干问题	350
第十一章 金属电极过程(二)阳极过程与“自溶解”过程	358
§ 11-1 平衡电极电势附近的阳极过程	358
§ 11-2 钝化现象	362
§ 11-3 解释金属钝化现象的成相膜理论	370
§ 11-4 解释金属钝化现象的吸附理论	376
§ 11-5 两种钝化理论的比较	378
§ 11-6 不通过外电流时金属的溶解过程(“自溶解”过程)	381
§ 11-7 通过外电流对金属自溶解速度的影响	388
中外文人名对照表	393
符号表	394

第 一 章

电极过程的特征及其研究方法

§ 1-1 电池反应与电极过程

所谓电化学反应大多是在各种化学电池和电解池中实现的。如果实现电化学反应所需要的能量是由外部电源供给的，就称为是电解池中的电化学反应。如果体系自发地将本身的化学自由能变成电能，就称为是化学电池中的电化学反应。但化学电池（蓄电池）中进行的充电过程属于前一类。不论是电解池或化学电池中的电化学反应，都至少包括两种电极过程——阳极过程和阴极过程，以及液相中的传质过程——电迁过程、扩散过程等。由于电极过程涉及电极与溶液间的电量传送，而溶液中不存在自由电子，因此通过电流时在“电极/溶液”界面上就会发生某一或某些组分的氧化或还原，即发生了化学反应。液相中的传质过程只会引起电解质溶液中各组分的浓度变化，不会引起化学变化。

就稳态进行的导电过程而言，上述三种过程是串联进行的，即每一种过程中涉及的净电量转移完全相同。但是，除此而外，这三种过程又往往是彼此独立的，即至少在原则上我们可以选择任一对电极和任一种导电溶液来组成电池反应。基于这一原因，电池反应可以分解为界面上的电极过程及液相中的传质过程来分别加以研究，以便弄清每一种过程在整个电池反应中的地位和作用。例如电解池的槽压——阴、阳极之间的电压差——是一个比较复杂的参数。能影响槽压的因素很多，包括阳极电势、阴极电势和溶液中的电压降等。如果用参比电极分别测出每一电极电势的数值，就能弄清影响槽压的主要因素。

静止液相中的电迁过程属于经典电化学的研究范畴,有关这方面的知识可以在许多专著中找到,本书中不再介绍。在大多数实际电化学装置中引起液相传质过程的主要因素是搅拌和自然对流现象,而不是静止液相中的电迁移过程。因此,在讨论电池反应的动力学时,我们较少的注意两个电极之间溶液中的传质过程,而将注意力集中在电极表面上发生的过程。

不过,由于溶液的粘滞性,不论搅拌或对流作用如何强烈,附着于电极表面上的薄层液体总是或多或少地处于静止状态。这一薄层液体中的电迁过程和扩散过程等对电极过程的进行速度有着很大的影响。有时在这一薄层中还进行着与电极反应直接有关的化学变换等。因此,习惯上往往将电极表面附近薄液层中进行的过程与电极表面上发生的过程合并起来处理,统称为“电极过程”。换言之,电极过程动力学的研究范围不但包括在电极表面上进行的电化学过程,还包括电极表面附近薄层液体中的传质过程及化学过程等。

在本书以后各节中,一般是分别讨论单个电极上发生的过程。为了适应这种将电池反应分解为电极过程来研究的方法,在实验工作中往往采用所谓“三电极”法(图 1-1),其中“研究电极”上发

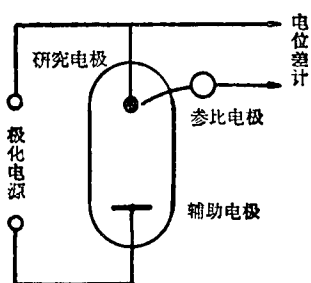


图 1-1 “三电极”方法

生的电极过程是我们研究的对象,“参比电极”系用来测量研究电极的电势,至于“辅助极化电极”的作用,则只是用来通过电流,使研究电极极化。如此测得的是单个电极上的极化曲线,即研究电极上电流密度随电极电势的变化。在早期的研究工作中常常采用分解电压曲线,即

通过电池的电流随槽压的变化。对研究电极过程的动力学性质,单个电极上测得的极化曲线比分解电压曲线有用得多。

然而,将电池反应分解为单个电极反应来研究也有其缺点,即忽视了两个电极之间的相互作用,而这类相互作用在不少电化学

装置中是不容忽视的。经常可以遇到这样一类情况：某一电极上的活性物质或反应产物能在溶液中溶解，然后通过溶液迁移到另一电极上去，并显著影响后一电极上发生的过程。例如在肼-空气电池中，肼往往扩散到空气电极上并使后者的性能显著变劣，而这种情况在单独研究空气电极时是观察不到的。因此，我们一方面常将整个电池反应分解为电极反应来分别加以研究，以弄清每一电极过程在整个电池反应中的作用和地位；另一方面又必须将各个电极反应综合起来加以考虑。只有这样，才能对电化学装置中发生的过程有比较全面的认识。由于本书中用较多的篇幅来讨论单个的电极过程，更有必要在这里强调指出：处理任何实际电化学问题时决不可以脱离电化学装置整体而只是孤立地考虑单个电极过程。

§ 1-2 电极过程的主要特征及其研究方法

按反应类型来说，电极反应属于氧化还原反应。然而，由于这种反应是在电极表面上进行的，它与一般的氧化还原反应又有许多不同。

电极的作用表现在两个方面：一方面，电极是电子的传递介质。由于反应中涉及电子能通过电极和外电路传递，因此氧化反应和还原反应可以分别在不同地点进行。另一方面，电极表面又是“反应地点”，起着相当于异相催化反应中催化剂表面的作用。因此，可以将电极反应看作是特殊的异相氧化还原反应。

电极反应的特殊性主要表现在电极表面上存在双电层和表面电场。虽然在一般催化剂表面上也存在表面力场和电场；但电极表面的特点是我们可以在一定范围内连续地改变表面上电场的强度和方向，因而就可以在一定范围内随意地和连续地改变电极反应的活化能和反应速度。换言之，在电极表面上我们有可能随意地控制反应表面的“催化活性”与反应条件。具有这种特性的反应表面在动力学研究中是极为少见的。

由于电极反应具有上述基本特性，这类反应的动力学规律也

是比较特殊的。大致说来，有关电极反应的基本动力学规律可分为下面两大类：

1. 影响异相催化反应速度的一般规律：如传质过程动力学（反应粒子移向反应界面及反应产物移离界面的规律）、反应表面的性质对反应速度的影响（真实表面积，活化中心的形成及毒化，表面吸附及表面化合物的形成等）、新相生成的动力学等等。

2. 表面电场对电极反应速度的影响：这可以看作是电极反应的特殊规律，我们将在第四章中详细的加以讨论。

这两类规律并不是彼此截然无关的。例如，若电极电势不同（表面电场不同），则同一电极的表面状态也往往不同。反过来，改变了电极的表面状态，也会影响电极/溶液界面上电场的分布情况。

既然影响电极反应速度的因素如此多种多样，其中必定有一种是主要的，起着领导的、决定的作用，其他则处于次要和服从的地位。为了有效地控制电极过程，就必须首先分清主次，就要用全力找出它的主要矛盾，即弄清究竟是哪一种因素或哪一种动力学规律对电极反应速度起着决定性的作用。

为了解决这个问题，需要首先简单地分析一下电极反应的基本历程。一般说来，所谓电极反应是由下列一些个别步骤（又称“分部步骤”，“分部反应”或“单元步骤”）串联组成的：

1. 反应粒子向电极表面传递——液相中的传质步骤；
2. 反应粒子在电极表面上或表面附近的液层中进行“反应前的转化过程”，例如反应粒子在表面上吸附或发生化学变化——“前置的”表面转化步骤；
3. 在电极表面上得到或失去电子，生成反应产物——电化学步骤；
4. 反应产物在电极表面上或表面附近的液层中进行“反应后的转化过程”，例如自表面上脱附、反应产物的复合、分解、歧化或其他化学变化等——“随后的”表面转化步骤；
- 5 a. 反应产物生成新相，例如生成气泡或是固相沉积层——

生成新相步骤；或是

5 b. 反应产物自电极表面向溶液中或液态电极内部传递——液相中的传质步骤。（有时反应产物也可能向固体电极内部扩散。）

在某些场合下，电极反应的实际历程还可能更复杂一些。例如，除了彼此串联进行的分部反应以外，反应历程中还可能包括若干“并联”的（平行进行的）分部反应。有时还可能出现“自催化”反应，即某些反应产物参加诱发电极反应。

这些分部步骤的动力学规律颇不相同。其中有些与异相化学反应的一般动力学规律并无不同（如扩散步骤），有的则是电极反应的“特殊规律”（如电化学步骤），还有的实际上是均相化学反应的动力学规律（如电极表面液层中化学转化步骤）。

若是电极反应的进行速度达到了稳态值，即串联组成连续反应的各分部反应均以相同的速度进行，则在所有的分部反应中就往往可以找到一个“最慢步骤”¹⁾。这时整个电极反应的进行速度主要由这个最慢步骤的进行速度所决定，即整个反应所表现的动力学特征与这个最慢步骤的动力学特征相同。例如，如果反应历程中扩散步骤“最慢”，则整个电极反应的进行速度服从扩散动力学的基本规律；如果电化学步骤“最慢”，则整个电极反应的动力学特征与电化学步骤相同。因此，最慢步骤又称为“控制步骤”。

可以认为，组成连续反应的其他分部反应都可能以比最慢步骤更“快”得多的速度进行。因此，决定这些过程进行限度的主要因素来自热力学方面——平衡常数，而不是动力学方面——反应速度常数。换句话说，可以认为当电极反应以一定的净速度进行时，这些“快”步骤仍然近似地处在平衡状态，因而容许我们用热力

1) 需要指出，此处所谓“最慢”并非指各分部步骤的实际进行速度而言。当连续反应稳态地进行时，每一个分部反应的净速度都是相同的。这里所谓“最慢”系就反应进行的“困难程度”而言的，在 § 1-3 中我们将仔细地分析这个问题。

学方法而不必用动力学方法去处理这些“快”的分部步骤。习惯上常称为最慢的分部步骤处在“不可逆状态”，而其他分部过程则处在“可逆状态”。应该看到，这里所谓“可逆”或“不可逆”都是相对而言的。既然整个反应以确定的净速度稳态地进行，严格说来，任一分部反应也都必然处在“不可逆”状态。然而，在§ 1-3 中我们将看到，若是反应历程中存在一个“合格的”最慢步骤，我们还是可以足够精确地认为其他分部步骤仍然处在热力学平衡状态。例如，若某一电极反应单纯地受电化学步骤的反应速度所控制，就可以近似地认为溶液中不发生反应粒子的浓度极化，各种表面转化步骤也处在平衡状态。因此，可以用吸附等温式来计算表面吸附量，采用平衡常数来处理表面层中的化学转化平衡等；但是，我们却不能用能斯特(Nernst)公式来计算电极电势。又如果某电极反应速度系由液相中的传质速度所决定，则不能认为溶液中反应粒子的浓度是均匀的；但是，若知道了电极表面附近的反应粒子的浓度，就仍然可以利用能斯特公式来计算电极电势。

还应注意到，决定整个电极反应速度的控制步骤是可能改变的。如果采取了足够强有力的措施，以致大大加速了原来最慢步骤的反应速度，那末也可能改由另一个步骤形成新的控制步骤。当控制步骤改变后，整个反应的动力学特征也就随之发生变化。如果不考虑这个新情况而一味采用原来的措施，就不会进一步提高反应速度。

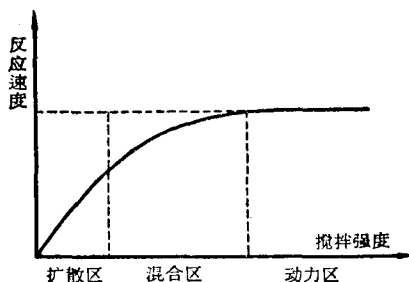


图 1-2 改变搅拌强度时控制步骤的转化

例如，当液相对流速度比较小时，许多电极反应的进行速度是由液相中扩散过程的进行速度所控制的。因此，可用加强搅拌的方法来提高液相传质速度及电极反应速度（图 1-2 中“扩散区”）。但是，

如果其他表面步骤进行得并不太快，则当液相传质速度提高到一

定程度后就会发生控制步骤的转化。继续加大搅拌强度并不能进一步提高反应速度(图 1-2 中“动力区”)。

显然,如果发生了控制步骤的转化,则转化过程总会经历一个过渡阶段。在这个过渡阶段中,就同时存在两种控制步骤(虽然其中总有一种是主要的或比较主要的),因而整个反应的动力学特征就表现得比较复杂。习惯常称为这时反应处在“混合控制区”或简称“混合区”。

马克思主义的哲学认为十分重要的问题,不在于懂得了客观世界的规律性,因而能够解释世界,而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。研究电极过程动力学的主要目的在于弄清影响电极反应速度的基本因素,从而有可能有效地按照我们的主观愿望去影响电极反应的进行方向与进行速度。具体说来,为了达到这一目的,需要弄清下列三个方面的内容:

1. 弄清整个反应的历程,即所研究的电极反应包括哪些分部步骤以及它们的组合顺序。

2. 在组成电极反应的各个分部步骤中,找出决定整个电极反应速度的控制步骤。若反应处在“混合区”,就可能存在不只一个控制步骤。

3. 测定控制步骤的动力学参数(也就是整个电极反应的动力学参数)及其他步骤的热力学平衡常数。

进行这三方面研究的主要目的均在于识别控制步骤和找到影响这一步骤进行速度的有效方法。为了达到这个目的,需要首先分别弄清组成电极反应的各类分部步骤(主要是液相中的传质过程、电化学过程及表面转化过程)的动力学特征。

研究这些单元步骤的意义是双重的:首先,由于当反应稳态地进行时整个电极反应所表现的动力学特征就是控制步骤的动力学特征,如果我们熟悉地掌握了各类分部步骤的动力学特征,就可以根据电极反应的动力学性质来识别控制步骤的性质。其次,根据各类分部步骤的特点,还可以提出影响控制步骤及整个电极反应速度的有效方法。换言之,研究单元步骤既有利于识别控制步

骤,又有助于找到影响其反应速度的有效方法,也就是这样做既有助于找出主要矛盾,又有助于“对症下药”。

在本书的第一部分中(第二至七章),着重阐述各类单元步骤的基本动力学特征及其研究方法。研究这些单元步骤时,我们总是尽量选取这样一些反应条件,使电极反应速度单纯地受制于我们所希望研究的单元步骤。为此有时需要设法增大其他步骤的反应速度,或是利用其他单元步骤的动力学特征来校正其干扰作用。

在生产斗争和科学实验范围内,人类总是不断发展的,自然界也总是不断发展的,永远不会停止在一个水平上。我们将要看到,对每一类单元步骤的基本动力学规律的认识都在不断发展中。

由于应用了流体力学的分析方法,对液相中传质过程的研究取得了很大的成就。但是,对具有复杂几何形状的电极表面上的传质过程和自然对流现象所引起的传质过程,目前还不能定量的处理。对如何进一步提高液相传质速度,也是一个尚待解决的重要问题。

已成功地发展了不少研究“电极/溶液”界面构造及测量电化学步骤反应速度的实验方法,因而使我们对电化学步骤的认识有所提高,也比以前更细致了。此外,应用静电模型来解释表面电场及其分布情况对电化学步骤反应速度的影响,也取得了显著成绩。然而,大量实验事实表明,仅考虑反应粒子与电极表面之间的静电相互作用是远远不够的。如何运用量子力学来处理反应粒子与电极表面之间更深刻的相互作用,只是在最近才开始受到重视。

表面转化步骤中已被研究得比较仔细的是电极表面附近薄层液体中的化学转化反应。对这类过程的研究不论在理论方面或是实验数据的累积方面都取得了不少成就。但是,与液相传质步骤和电化学步骤相比,特别在固体电极上,对这类过程还是研究得很不够的。

在本书的第二部分(第八至十一章)讨论了电极反应历程的测定问题,其中着重通过对一些典型电极反应的分析来说明研究反

应历程的基本方法及已经取得的一些重要结论。

早期有关电极反应历程的工作主要集中在对氢超电势的研究,并通过这些研究发展了许多精密的实验技术和奠定了测定电极反应的经典方法。近年来研究对象已大大扩展了,其中包括一些比较复杂的反应,如氧的析出和还原过程、涉及含氧阴离子的电极过程以及有机化合物电极过程等;也包括一些用经典方法无法加以研究的快速反应,如快速金属电极过程,电结晶过程等。

§ 1-3 附录:连续反应的分析

前一节中已一再提到,在处理已达到稳态的连续反应时,我们往往假定反应历程中存在一个控制步骤。整个连续反应的进行速度决定于控制步骤的进行速度,而其他步骤则基本上处在平衡状态,因而可以用热力学方法处理。现在我们要进一步分析这种简化处理方法的适用范围,特别是将这种处理方法当作普遍方法来处理电极过程是否合理。

设连续反应由分部步骤“0→1”,“1→2”,“2→3”等串联组成,且起始态“0”及中间各态“1”,“2”,“3”等的标准自由能分别为 G_0^0 及 $G_1^0, G_2^0, G_3^0, \dots$, 各分部步骤中活化态的标准自由能则分别为 $G_{0,1}^{0\ddagger}, G_{1,2}^{0\ddagger}, G_{2,3}^{0\ddagger}$ 等,又各分部反应的标准活化自由能分别为 $\Delta G_{0,1}^{0\ddagger}, \Delta G_{1,2}^{0\ddagger}, \Delta G_{2,3}^{0\ddagger}$ 等。仿此,任何两个中间态“k”,“p”之间标准自由能的差异可用 $\Delta G_{k \rightarrow p}^0$ 表示,而用 $\Delta G_{0 \rightarrow i,j}^{0\ddagger}$ 表示起始态“0”与“i→j”反应中活化态之间标准自由能的差异(图 1-3)。

按照绝对反应速度理论,任一分部步骤“i→j”的绝对反应速度应为

$$\begin{aligned} v_{i \rightarrow j} &= c_i k_{i \rightarrow j} \\ &= K_{i \rightarrow j} \frac{kT}{h} c_i \exp\left(-\frac{\Delta G_{i \rightarrow j}^{0\ddagger}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1-1)$$

式中 c_i 为“i”中间态的浓度, $k_{i \rightarrow j}$ 为“i→j”反应的反应速度常数, $K_{i \rightarrow j}, k, T, h$ 的意义与一般习惯用法相同,其中 $K_{i \rightarrow j}$ 一般接近于

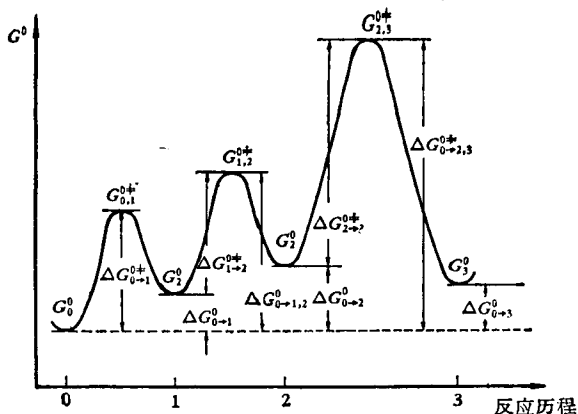


图 1-3 连续反应历程中标准自由能的变化

1,以后将忽略不计。

如果假定从“0”到“i”各态之间近似地存在热力学平衡关系,并忽略活度与浓度之间的差别,则根据 $-\Delta G^0 = RT \ln K$ 应有

$$\frac{c_i}{c_0} = K_{0,i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{0 \rightarrow i}^0}{RT}\right) \quad (1-2)$$

其中 $K_{0,i}$ 为“0”,“i”之间的平衡常数。由(1-2)式立即得到

$$c_i = c_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{0 \rightarrow i}^0}{RT}\right) \quad (1-3)$$

将(1-3)式代入(1-1)式,则略去 $K_{i \rightarrow j}$ 后得到

$$\begin{aligned} v_{i \rightarrow j} &= c_0 \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{1}{RT}(\Delta G_{0 \rightarrow i}^0 + \Delta G_{i \rightarrow j}^{\ddagger})\right] \\ &= c_0 \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{0 \rightarrow i,j}^{\ddagger}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1-4)$$

(1-4)式表明,分部反应的绝对速度不仅由本步骤的标准活化自由能($\Delta G_{i \rightarrow j}^{\ddagger}$)所决定,还与以前各步骤的平衡常数($\Delta G_{0 \rightarrow i}^0$ 项)有关。在图 1-3 中可明显的看到,出现在(1-4)式中的 $\Delta G_{0 \rightarrow i,j}^{\ddagger}$ 就是以 G_0^0 为“基点”时活化能垒的“高度”。