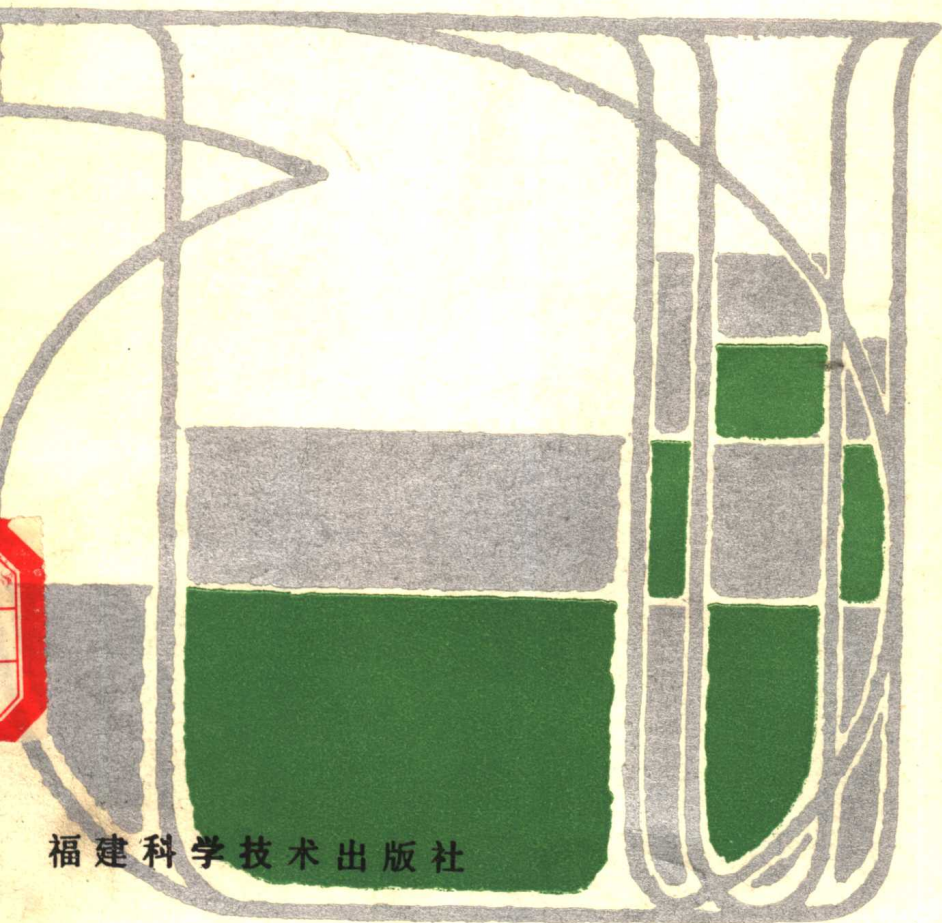
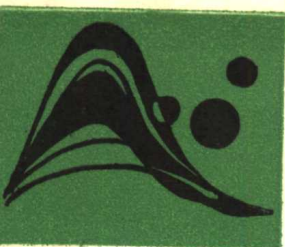


大学化学疑难辅导丛书

化学反应速率



福建科学技术出版社

大学化学疑难辅导丛书

化 学 反 应 速 率

田昭武 周绍民 主编
庄启星 黄森林
吴金添 魏 光 编著

福建科学技术出版社

一九八八·福州

责任编辑：王大达

化学反应速率

田昭武 主编 庄启星 黄森林 编著
周绍民 吴金添 魏光

*

福建科学技术出版社出版

(福州得贵巷27号)

福建省新华书店发行

福建新华印刷厂印刷

开本787×1092毫米 1/32 8.875印张 192千字

1988年10月第1版

1988年10月第1次印刷

印数：1—3,120

ISBN 7—5335—0146—2

G·26 定价：2.30元

序

化学的特点是什么？它的内容广泛、现象纷纭，犹如万花筒难穷其变。初学的人，起初会觉得新奇，随后又因为记忆负担重而困于繁杂难明义理。问题在于不善联系现象而把握规律，并进一步开动脑筋使感性知识上升为理性知识。学习化学，在增进知识的同时，首先要弄清概念。概念清楚了，才能把思维推入更深的层次，找出化学知识的内在联系。通过类比、分析、归纳等方法，把有关现象的来龙去脉，理顺关联，并以此贯通知识。知识贯通了，驾驭知识的能力就相应提高，智力亦随之增强了，就是说，“从必然王国逐渐进入自由王国”。的确，化学中也有许多疑难之处，疑难的产生，或者因为规律复杂，迄今尚无全面详尽的研究成果；或者由于理论艰深，正确的抽象概念不容易建立。一方面，这需要等待科学的深入发展，以求真相大白。例如，关于非经典“阳碳离子”概念的学术争论，竟持续了20年之久，最近才有人出来说：“问题大致清楚，可以结案了”；另一方面，对于正在学习的人来说，那就要求广开思路，努力实践，从而达到融会贯通的目的。初学者在学会正确的逻辑思维的同时，往往希望得到某些启发性指点，避免走弯路，争取高效率。现在，福建科技出版社组织编纂“大学化学疑难辅导丛书”，旨在帮助自学，解说化学教学中的一些较不容

易理解的疑难问题。在写法上，不是教科书的简单重复，但却起了引导入门的积极作用，可称是一套很有参考价值的课外辅助读物。参加撰稿的是执教多年的任课教师。以他们积累多年的教学经验，来编写这套课外参考书，相信必将受到广大读者的欢迎。

蔡启端

1994年9月于厦门大学

前 言

本书是大学化学疑难辅导丛书物理化学部分的第三分册，内容包括化学动力学和催化作用中的重点和难点，中心是化学反应速率。

本书注意深入浅出，理论联系实际，避免抽象繁复的数学推演，着重概念和结论的深刻诠释和实际应用，并重视本学科的发展动向。每专题有一定的独立性，读者可按需要选读，但各专题的编排顺序考虑到知识内在联系的连贯性。

全书共21个专题，内容分三部分。

第一部分：反应速率一般规律(1~6专题)。从准确阐述反应动力学的基本概念入手，然后分别介绍测定、计算这些重要动力学参数的各种实验手段、数据处理方法、经验公式及其优缺点，并介绍溶剂、扩散对反应速度的影响。

第二部分：反应速率理论(7~14专题)。比较详尽地评述争议已久的“活化能”的定义、估算和测定；介绍“活化熵”的意义和应用；比较碰撞理论型和过渡态理论型这两大反应速率理论的异同点及互相联系；扼要地介绍了化学反应势能面和新近取得重大进展的反应动态学及其主要实验手段——分子束。

第三部分：催化作用(15~21专题)。首先阐述催化剂的共性、特性、作用本质及其质量评价，介绍对催化学科广为应用的“络合催化”；然后通俗介绍催化的边缘领域酶催化、电催化、光电催化的范围、特点、发展和应用，最后概括量

子化学在催化中的应用。

本书由田昭武教授和周绍民教授担任主编，参加编写的有黄森林（1～5专题）、吴金添（6、7、9、10、12、18专题）、魏光（8、11、13、14、15、专题）和庄启星（16、17、19、20、21、专题）。全书由庄启星初审和统一整理。

由于水平所限，舛误疏漏在所难免，敬望读者批评指正。

编 者

1986年12月于厦门大学

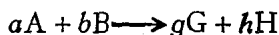
目 录

一、反应动力学的若干基本概念·····	(1)
二、反应级数的测定·····	(16)
三、溶剂对溶液反应速率的影响·····	(33)
四、稳态法和平衡态法在确定反应机理中的妙用·····	(45)
五、扩散控制速率方程的建立·····	(59)
六、线性自由能变化关系·····	(70)
七、活化能·····	(87)
八、基元反应活化能的估算方法·····	(105)
九、复杂反应活化能与适宜的反应温度·····	(115)
十、碰撞理论型与过渡态理论型速率理论·····	(128)
十一、活化熵的作用·····	(136)
十二、化学反应势能面及其特征·····	(148)
十三、化学动力学进入微观层次·····	(166)
十四、分子束·····	(178)
十五、催化剂的特性与功能·····	(191)
十六、催化剂质量的评价——活性·选择性·稳定性·····	(202)
十七、络合催化·····	(213)
十八、酶催化·····	(221)
十九、电催化·····	(234)
二十、光电催化·····	(245)
二十一、量子化学在催化研究中的应用·····	(261)

一 反应动力学的若干基本概念

(一) 反应速率

反应速率的快慢，通常都以单位时间内反应体系某一反应物的消耗量或某一生成物的增加量作为衡量的尺度。例如，反应式



其反应快慢可用以下方法表示：

$$-\frac{dN_A}{dt}, -\frac{dN_B}{dt} \text{ 或 } \frac{dN_G}{dt}, \frac{dN_H}{dt} \quad (1-1)$$

式中 t 是时间， N 是物质的摩尔数。由于 dN_i/dt 是体系的广度性质，与反应体系的大小有关。因此，反应速度一般不用上述方法表示，而是采用单位体积单位时间内某一反应物摩尔数的减少或某一生成物摩尔数的增加来表示。

对于反应过程体积保持不变或者其变化可忽略不计的体系（例如气相恒容反应，或者液相反应），其反应速率即用单位时间内某一反应物浓度的减小或某一生成物浓度的增大来表示。例如上述反应，若在 Δt 时间内反应物 A 、 B 与生成物 G 、 H 的浓度分别改变了 ΔC_A 、 ΔC_B 和 ΔC_G 、 ΔC_H ，那末，该反应的反应速率可表示为

$$\begin{aligned} \bar{r}_A &= -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}, \quad \bar{r}_B = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t} \text{ 或 } \bar{r}_G = \frac{\Delta C_G}{\Delta t}, \\ \bar{r}_H &= \frac{\Delta C_H}{\Delta t} \end{aligned} \quad (1-2)$$

$\bar{r}_i$ 显然是在指定的时间间隔内的平均反应速率。由于绝大多数的化学反应，其速度快慢与反应物的浓度有关，亦即反应的速率是随时间而变化。所以，为了更确切地表示某一反应于某个时刻的真实速率，应采用瞬时速率，即

$$\begin{aligned} r_A &= -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}, \\ r_B &= -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} \\ \text{或} \quad r_G &= \frac{1}{V} \frac{dN_G}{dt} = \frac{dC_G}{dt}, \quad r_H = \frac{1}{V} \frac{dN_H}{dt} = \frac{dC_H}{dt} \end{aligned} \quad (1-3)$$

式中 V 为反应体系的体积， r_i 就是反应速率。因为随着反应的进行，反应物的浓度减小，为保证反应速率的数值为正，所以在反应物浓度随时间的变化率前要加“-”号。

从反应方程式的计量关系可以看出，当有 a 个 A 分子消失时，就一定有 b 个 B 分子消失，以及 g 个 G 分子和 h 个 H 分子生成，所以用不同物质的浓度随时间的变化率来表示反应速率，其数值将是不同的，但它们之间应有下列关系：

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dC_G}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dC_H}{dt} \quad (1-4)$$

因此，原则上说，用参加反应的任何一种物质的变化率都可表示反应速率，通常是选用比较容易测定的那一种物质。

此外，也可采用单位体积中反应进度随时间的变化率来表示反应的反应速率，即 $r(\xi) = d\xi/Vdt$ 。根据反应进度 ξ 的定义

$$d\xi = -\frac{dN_A}{a} = -\frac{dN_B}{b} = \frac{dN_G}{g} = \frac{dN_H}{h}$$

各项同除以 $V dt$ ，立即可得

$$\begin{aligned}
 r(\xi) &= \frac{d\xi}{V dt} = -\frac{1}{Va} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{Vb} \frac{dN_B}{dt} \\
 &= \frac{1}{Vg} \frac{dN_G}{dt} = \frac{1}{Vh} \frac{dN_H}{dt} \\
 &= -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dC_G}{dt} \\
 &= \frac{1}{h} \frac{dC_H}{dt} \\
 &= \frac{1}{a} r_A = \frac{1}{b} r_B = \frac{1}{g} r_G = \frac{1}{h} r_H \quad (1-5)
 \end{aligned}$$

由此可见，反应的反应速率 $r(\xi)$ 的数值等于组分的反应速率除以反应方程中该组分的计量系数。

对于气相恒容反应，因在恒温条件下，气体的浓度与其分压成正比，所以也可用分压随时间的变化率来表示反应速率，即

$$r_i = \pm \frac{dp_i}{dt} \quad (\text{生成物取正号，反应物取负号}) \quad (1-6)$$

对于非等容气相反应体系，则其反应速率

$$\begin{aligned}
 r_i &= \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(C_i V)}{dt} \\
 &= \frac{1}{V} \frac{V dC_i + C_i dV}{dt}
 \end{aligned}$$

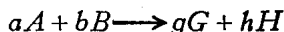
$$\text{或} \quad r_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} \quad (1-7)$$

(式中 i 是指生成物，若为反应物则应加负号)，与恒容的反应体系比较多了第二项，而第二项的计算又是很麻烦的。所以，通常是用一种简便的方法来处理非等容体系的速率问题。

令 ε 为全部反应后（即转化率 $x=1$ ）体积的变化率，即

$$\varepsilon = \frac{\Delta V_{x=0 \rightarrow 1}}{V_0}$$

对于恒压理想气体反应体系



体积变化率 ε 可直接由计量系数求得

$$\varepsilon = \frac{(g+h) - (a+b)}{a+b}$$

设体系的体积与转化率呈线性关系，即

$$V = V_0(1 + \varepsilon x)$$

代入速率的表示式中，可得反应速率

$$\begin{aligned} r_A &= -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} \\ &= -\frac{1}{V_0(1 + \varepsilon x_A)} \cdot \frac{N_{0,A} d(1 - x_A)}{dt} \\ &= \frac{C_{0,A}}{(1 + \varepsilon x_A)} \left(\frac{dx_A}{dt} \right) \end{aligned} \quad (1-8)$$

使用(1-8)式要比(1-7)式简便得多。

对于非等容一级反应 $A \longrightarrow$ 生成物，根据(1-8)式

$$r_A = \frac{C_{0,A}}{(1 + \varepsilon x_A)} \left(\frac{dx_A}{dt} \right) = kC_A$$

$$\text{又 } C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{0,A}(1 - x_A)}{V_0(1 + \varepsilon x_A)} = \frac{C_{0,A}(1 - x_A)}{1 + \varepsilon x_A}$$

代入上式即得

$$\frac{dx_A}{dt} = k(1 - x_A)$$

$$\text{移项积分} \quad \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} = \int_0^t k dt, \quad -\ln(1 - x_A) = kt$$

所得的动力学方程与恒容体系的一样。对于其他级数的反

应，非等容条件所得的动力学方程就与恒容条件下的有所不同。例如，对于非等容的二级反应 $2A \longrightarrow \text{生成物}$
 或 $A + B \longrightarrow \text{生成物}$ (设 $C_{0,A} = C_{0,B}$, x_A 为 A 的转化率)
 根据(1—8)式

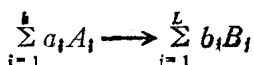
$$r_A = \frac{C_{0,A}}{(1 + \varepsilon x_A)} \left(\frac{dx_A}{dt} \right) = k C_{0,A}^2 \left(\frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon x_A} \right)^2$$

$$\frac{dx_A}{dt} = k C_{0,A} \cdot \frac{(1 - x_A)^2}{(1 + \varepsilon x_A)}$$

移项积分得 $\frac{(1 + \varepsilon)x_A}{1 - x_A} - \varepsilon \ln(1 - x_A) = k C_{0,A} t$

(二) 反应机理

通常所表示的化学反应式，只不过指出了整个反应过程的始态(反应物)与终态(产物)，即只是代表了反应的总结果，很少能够反映真实的反应步骤。因为许多化学反应，往往都要连续经历一系列反应步骤才能从反应物转变为产物。在化学动力学中，一个化学反应从反应物彻底变为产物所必须经历的全部过程(所有反应步骤)称为反应历程，也称为反应机理。但仔细琢磨，反应机理似乎还应包括每一反应步骤的细节，诸如反应物分子是如何被活化，分子是从何处断裂的，化学键是怎样被打开的，断开后产生的基团或原子是怎样接合或转移的等等。反应过程中的每一个具体反应步骤叫做基元反应。如果反应是一步完成的，即反应物分子在碰撞中一步直接转化为产物分子，则此基元反应即为总反应，这种反应也称为简单反应。但应注意，“简单反应”一词在不同参考书中可能有不同的定义。例如，有的书中所说的简单反应是指具有简单反应级数的反应。也就是说，如果下列反应



的反应速率可以用下式表示

$$r = k C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdots \cdots C_{A_K}^{n_K} = k \prod_{i=1}^K C_{A_i}^{n_i}$$

并且式中的 $n_1, n_2, \cdots, n_K$ 是正整数或零，那末这类反应就称为简单反应。按此定义的简单反应就不一定是基元反应。如果一个反应其机理比较复杂，是由两个或更多个基元反应所构成，则称为复杂反应。由此可知，一般的化学反应方程式虽然都具有热力学含义，但却不一定具有动力学含义（代表反应进行的真实过程），只有基元反应才具有动力学含义。

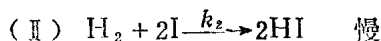
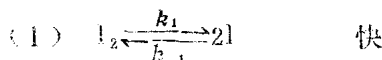
质量作用定律反映的就是基元反应的动力学规律。因此，质量作用定律只能应用于简单反应，或者复杂反应中的每一个基元反应，而不能直接应用于复杂反应的总反应。换句话说，简单反应必符合质量作用定律；复杂反应中的每一个基元反应也都能遵从质量作用定律。但是复杂反应的总反应则不符合质量作用定律，若是相符者，只能说是偶然的巧合。例如反应



其速率方程为

$$\frac{dC_{\text{HI}}}{dt} = k C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}$$

表观上与质量作用定律相符。但是，理论上推导该速率方程不是（也不许！）直接应用质量作用定律于总反应式而求得的，而是通过应用质量作用定律于下列反应机理中的速率决定步骤，并采用平衡态近似法（或稳态近似法）处理而推导出来的：



根据质量作用定律，则

$$\frac{dC_{HI}}{dt} = k_2 C_{H_2} C_I^2$$

假设可逆反应(I)接近处于平衡状态，即

$$\frac{C_I^2}{C_{I_2}} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad C_I^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} C_{I_2}$$

代入上式立得

$$\frac{dC_{HI}}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_{H_2} C_{I_2} = k C_{H_2} C_{I_2}$$

有趣的是，对于可逆复杂反应在平衡时（即整个反应的净速率为零时），这种偶然性巧合则变成为必然性。也就是说，对于可逆反应，不论其反应的机理怎样，在平衡的时候都可以根据化学方程式写出正向反应及逆向反应的速率与浓度的关系。例如，反应



平衡时，

$$\text{正向反应速率} = \overrightarrow{k} C_A^a C_B^b$$

$$\text{逆向反应速率} = \overleftarrow{k} C_G^g C_H^h$$

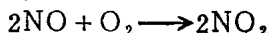
附带指出，有些反应在不同温度区域（或者不同压力范围），速率方程会有所不同。例如乙烷的热分解反应，在823—923K和较高的压力下，呈现为1级反应，而在较低的压力和较高的温度时变为1.5级（链终止的步骤发生变化所致）。这表明了这些反应的机理随温度（或压力）而变。

(三) 反应级数与反应分子数

当一反应的速率与反应物（有时还包括有产物）浓度的关系具有浓度幂乘积的形式，即

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad (1-9)$$

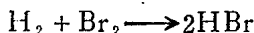
则所有浓度指数之和 $n = \alpha + \beta + \dots$ ，称为该反应的反应级数，而各浓度项的指数 $\alpha, \beta, \dots$ 称为各组分的级数。例如反应



其速率方程为

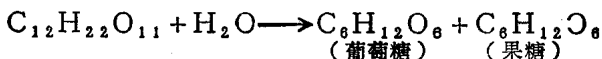
$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$$

是一个3级反应，而对NO和O₂来说，则其级数分别为2和1。对于速率方程不能纳入式(1-9)的形式的复杂反应，则反应级数的概念不能应用。例如对反应



$$-\frac{dC_{\text{Br}_2}}{dt} = \frac{kC_{\text{H}_2}C_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k'C_{\text{HBr}}/C_{\text{Br}_2}}$$

反应级数（对时间而言的级数）无意义。假如(1-9)式中反应物B的浓度大大过量，以致反应过程中其浓度几乎保持不变，则C_B^β可视为常数，并入常数k中，总反应就变为准(n-β)级反应。如蔗糖水解反应

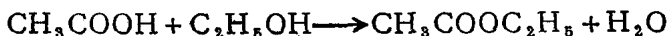


的速率方程原为 $r = k'C_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}C_{\text{H}_2\text{O}}$ ，应为2级反应，由于在水溶液中水的数量较之蔗糖多出上百倍，在反应过程中其浓度尽可视为常数，所以速率方程可写成 $r = kC_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$

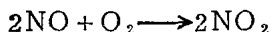
表现为 1 级反应，称为准（或假）1 级反应。

反应级数是由实验测定的，详细做法请参阅专题二。

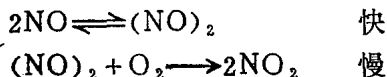
反应分子数是指参与基元反应的反应物分子数目。所以，反应分子数的概念只适用于基元反应，而不适用于复杂反应的总反应。例如基元反应



是双分子反应。对于复杂反应



则不能称之为三分子反应（因为分子数概念对总反应不适用），而应该说它是由下列两个连续的双分子反应所构成的：



由此可见，反应分子数和反应级数是两个不同的概念。反应分子数是一个理论上的概念，是对微观上的基元反应而言的，只有牵涉到反应机理时才用到它。而反应级数是对宏观化学反应而言的，是个经验数值。它不仅对于建立速率方程是至关重要的，而且为确定反应机理（特别是对非简单级数的反应）提供线索。反应级数与反应分子数所取的数值也是不相同的。反应级数的数值可以是有理数——既可以正整数，也可以零，甚至可以分数或负整数；而反应分子数却只能是正整数，并且以单分子反应和双分子反应居多，三分子反应寥寥无几，四分子及四分子以上的反应几乎不存在。只有在通常条件下的简单反应，反应的级数和分子数是等同的，即单分子反应呈现为 1 级反应，双分子反应为 2 级反应。

应该指出，简单反应必然是级数为正整数的反应，但级数为正整数的反应却不一定是简单反应（如上述 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow$