

大学基础化学自学丛书

物理化学

(下)

郑重知 朱传征 张五昌



上海科学技术出版社

大学基础化学自学丛书

物 理 化 学

(下)

郑重知 朱传征 张五昌

上海科学技术出版社

大学基础化学自学丛书

物 理 化 学

(下)

郑重知 朱传征 张五昌

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 18.5 字数 409,000

1986年11月第1版 1986年11月第1次印刷

印数: 1-6,000

统一书号: 13119·1340 定价: 3.00 元

第七章 反应动力学(一)

| | | | |
|------------------------------|----|-----------------------------|-----|
| § 7-1 引言 | 1 | 一、零级反应的速率方程 | 46 |
| 一、动力学与热力学的联系 与区别 | 1 | 二、零级反应的实例 | 47 |
| 二、反应动力学的研究对象 | 3 | § 7-8 反应级数的确定 | 47 |
| 三、化学反应动力学与超高温 反应动力学 | 4 | 一、积分法 | 50 |
| 四、反应动力学的发展前景 | 5 | 二、半衰期法 | 54 |
| § 7-2 反应速率概述 | 6 | 三、微分法 | 59 |
| 一、反应速率 | 6 | 四、孤立法 | 62 |
| 二、反应速率的测定 | 9 | 五、无因次参数作图法 | 62 |
| 三、速率方程和速率常数 | 11 | § 7-9 复杂反应 | 64 |
| § 7-3 反应级数及反应机理 | 14 | 一、对峙反应(可逆反应) | 65 |
| 一、反应级数 | 14 | 二、连续反应(连串反应) | 69 |
| 二、反应级数与反应分子数 的区别 | 17 | 三、并联反应(平行反应) | 79 |
| 三、速率方程与反应机理 | 19 | § 7-10 链锁反应 | 84 |
| § 7-4 一级反应及其特征 | 21 | 一、链锁反应的特征 | 85 |
| 一、一级反应的速率方程 | 21 | 二、链锁反应的几个阶段 | 87 |
| 二、一级反应的特征 | 23 | 三、链锁反应的速率方程 | 92 |
| 三、一级反应的实例 | 28 | 四、支链反应与爆炸 | 95 |
| § 7-5 二级反应及其特征 | 33 | 五、核链锁反应 | 100 |
| 一、二级反应的速率方程 | 33 | § 7-11 反应机理的确定 | 101 |
| 二、二级反应的特征 | 38 | 一、从反应级数确定反应机 理 | 102 |
| 三、二级反应的实例 | 41 | 二、用示踪原子确定反应机 理 | 111 |
| § 7-6 三级反应及其特征 | 42 | 三、游离基或原子的检出确 定反应机理 | 114 |
| 一、三级反应的速率方程及 特征 | 42 | 四、由反应速率确定反应机 理 | 116 |
| 二、三级反应的实例 | 44 | 本章小结 | 120 |
| § 7-7 零级反应及其特征 | 46 | 本章习题 | 122 |

第八章 反应动力学(二)

| | | |
|----------------------|-----|--------------|
| § 8-1 温度对反应速率的影响 | 132 |195 |
| 一、阿累尼乌斯定理 | 132 |195 |
| 二、活化能 | 136 |205 |
| 三、反应的较适宜温度 | 149 |211 |
| § 8-2 化学反应的截面、阈能和活化能 | 153 |218 |
| 一、化学反应截面与能量的关系 | 153 |220 |
| 二、化学反应截面与速率常数的关系 | 153 |232 |
| 三、活化能的解释、活化能与阈能的关系 | 157 |232 |
| § 8-3 反应速率理论 | 159 |235 |
| 一、双分子反应理论 | 159 |246 |
| 二、单分子反应理论 | 179 |247 |
| § 8-4 爆炸的基本理论 | 190 |259 |
| 一、支链爆炸理论 | 191 |265 |
| 二、热爆炸理论 | 193 |269 |
| § 8-5 催化剂对反应速率的影响 | |270 |
| | | 本章小结.....274 |
| | | 本章习题.....276 |
| § 8-6 激光及激光引发反应 | 232 | |
| 一、激光原理 | 232 | |
| 二、激光光化学及其应用前景 | 235 | |
| § 8-7 热核反应动力学 | 246 | |
| 一、热核链锁反应 | 247 | |
| 二、温度对热核反应速率的影响 | 259 | |
| 三、热核反应机理的确定 | 265 | |
| 四、热核催化 | 269 | |
| 五、激光热核聚变 | 270 | |

第九章 不可逆过程热力学基础

| | | | |
|---------------------------|-----|----------------------------------|-----|
| § 9-1 引言 | 282 | § 9-4 流和力的意义、流与力之间的关系、不可逆过程的线性区域 | 295 |
| 一、不可逆(非平衡)热力学的概况 | 283 | § 9-5 昂色格倒易关系 | 299 |
| 二、不可逆热力学的应用 | 284 | § 9-6 非线性热力学 | 302 |
| § 9-2 内熵产生、不可逆过程自发进行的内因分析 | 286 | § 9-7 化学振荡 | 305 |
| § 9-3 不可逆过程自发进行的内因分析(续) | 291 | § 9-8 拔诺索夫-柴抱听斯基反应 | 308 |
| | | § 9-9 拔诺索夫-柴抱听斯基反应 | |

| | | | |
|-----------------------------------|-----|-------------|-----|
| 的机理、振荡的解释 | 309 | 的适用范围 | 311 |
| § 9-10 宇宙的发展、“热死论”的 评论和热力学第二定律 | | 本章小结 | 315 |
| | | 本章习题 | 316 |

第十章 电 化 学

| | | | |
|---|-----|---|-----|
| § 10-1 电解质溶液的导电机理 和法拉第定律 | 318 | 简介 | 345 |
| 一、电解质溶液的导电机理 | 318 | 二、德拜-尤格尔极限公式 | 346 |
| 二、法拉第定律 | 319 | 三、强电解质溶液的电导理论- 昂色格电导公式 | 349 |
| § 10-2 电解质溶液的电导和当 量电导 | 320 | § 10-8 可逆电池和不可逆电池 | 351 |
| 一、电导、电导率和当量电导 | 320 | § 10-9 电池电动势的测定 | 354 |
| 二、溶液电导的测定 | 322 | 一、对消法测定可逆电池的 电动势 | 354 |
| 三、当量电导与浓度的关系 | 325 | 二、标准电池 | 355 |
| § 10-3 离子独立移动定律和离 子电导 | 327 | § 10-10 电池的写法和可逆电池 电动势 E 的符号 | 356 |
| 一、离子独立移动定律 | 327 | 一、电池的写法 | 356 |
| 二、离子电导 | 328 | 二、电动势的符号 | 358 |
| § 10-4 离子的迁移数和离子淌 度 | 329 | § 10-11 可逆电池的热力学 | 358 |
| 一 迁移数 | 329 | 一、能斯特方程式 | 358 |
| 二、迁移数的测定方法 | 332 | 二、可逆电池电动势与温度 的关系 | 362 |
| 三、离子淌度 | 333 | § 10-12 电动势产生的机理 | 363 |
| § 10-5 电导测定的应用 | 337 | 一、金属与溶液界面间电势 | 364 |
| 一、计算弱电解质电离度(α) 和电离常数(K_c) | 337 | 二、液体接界电势 | 365 |
| 二、计算难溶盐的溶解度 | 338 | 三、金属接触电势 | 366 |
| 三、电导滴定 | 339 | § 10-13 电极电势 | 367 |
| § 10-6 强电解质的活度和活度 系数 | 341 | 一、电极电势 | 367 |
| § 10-7 强电解质溶液理论初步 | 345 | 二、标准电极电势 | 369 |
| 一、强电解质离子互吸理论 | | 三、可逆电极的分类 | 375 |
| | | 四、从电极电势计算电池电 动势 | 378 |
| | | § 10-14 浓差电池 | 380 |

| | | | |
|--------------------|-----|----------------------------|-----|
| 一、无液体接界的浓差电池 | 380 | § 10-18 电解时电极上的反应 | 403 |
| 二、有液体接界的浓差电池 | 381 | 一、金属的析出与氢的超电势 | 403 |
| § 10-15 电池电动势测定的应用 | 384 | 二、金属离子的分离与共析 | 405 |
| 一、氧化还原反应的平衡常数 | 384 | § 10-19 金属的电化学腐蚀, 防腐和金属的钝化 | 409 |
| 二、电解质的平均活度系数 | 386 | 一、电化学腐蚀 | 410 |
| 三、pH 值的测定 | 387 | 二、金属的电化学防腐法 | 414 |
| 四、电势滴定 | 392 | 三、金属的钝化 | 416 |
| § 10-16 分解电压 | 393 | § 10-20 化学电源 | 417 |
| § 10-17 极化现象 | 395 | 一、电池的容量、电量和能量密度 | 418 |
| 一、电极极化和超电势 | 395 | 二、常用电池介绍 | 419 |
| 二、浓差极化和电化极化 | 397 | 本章小结 | 423 |
| 三、超电势的测定 | 400 | 本章习题 | 427 |
| 四、氢超电势-塔菲尔关系式 | 401 | | |

第十一章 表面现象与胶体溶液

| | | | |
|-------------------------|-----|--------------------|-----|
| § 11-1 分散度与比表面 | 433 | 在界面和溶液中的排列 | 459 |
| § 11-2 表面自由能和表面张力 | 435 | 二、表面活性剂的几种主要作用 | 463 |
| 一、表面自由能 | 435 | § 11-6 分散系统的种类 | 473 |
| 二、表面张力 | 437 | § 11-7 溶胶的制备 | 476 |
| § 11-3 弯曲液面下的附加压力和蒸气压 | 439 | 一、分散法 | 477 |
| 一、弯曲液面下的附加压力 | 439 | 二、凝聚法 | 478 |
| 二、蒸气压与表面曲率的关系 | 443 | § 11-8 溶胶的动力学性质 | 480 |
| § 11-4 溶液表面的吸附现象 | 447 | 一、布朗运动 | 480 |
| 一、溶液的表面吸附 | 447 | 二、扩散和渗透压 | 482 |
| 二、吉布斯吸附等温方程式 | 449 | 三、沉降和沉降平衡 | 484 |
| 三、表面活性物质分子在饱和和吸附层中的定向排列 | 455 | § 11-9 溶胶的光学性质 | 487 |
| § 11-5 表面活性剂及其作用 | 458 | § 11-10 溶胶的电化学性质 | 489 |
| 一、表面活性剂的分类及其 | | 一、电动现象 | 489 |
| | | 二、双电层和电动电势 | 493 |
| | | § 11-11 溶胶的稳定性和聚沉现 | |

| | | | |
|--------------------|-----|------------|-----|
| 象 | 501 | 素 | 503 |
| 一、溶胶的稳定性 | 501 | 本章小结 | 507 |
| 二 影响溶胶聚沉的一些因 | | 本章习题 | 509 |

第十二章 统计热力学初步

| | | | |
|---------------------------|-----|---|-----|
| § 12-1 一些基本概念 | 513 | 一、自由能函数 | 549 |
| 一、统计系统的分类 | 513 | 二、热函数 | 552 |
| 二、排列和组合 | 513 | 三、化学平衡常数的计算 | 552 |
| § 12-2 麦克斯威尔-玻斯曼分布 | | 四、由配分函数直接求平衡 | |
| 定律 | 518 | 常数 | 557 |
| 一、最可几分布 | 519 | § 12-7 反应速率常数的计算 | 560 |
| 二、 β 值的推导 | 521 | 一、速率常数与配分函数 | 560 |
| 三、能级的简并和等同性修正 | 523 | 二、速率常数的计算 | 561 |
| § 12-3 配分函数 | 525 | 本章小结 | 566 |
| 一、配分函数 | 525 | 本章习题 | 568 |
| 二、热力学函数与配分函数的关系 | 526 | 习题答案 | 571 |
| 三、最低能级能量的选取对配分函数的影响 | 529 | 附录 I 物理量和物理常数 | 575 |
| § 12-4 配分函数的计算 | 530 | 附录 II 一些常用数学公式 | 577 |
| 一、配分函数按能量的分离 | 530 | 附录 III 一些物质的自由能函数 | |
| 二、各种配分函数的计算 | 532 | $-\frac{G^\circ - U_0^\circ}{T}$ (焦·摩尔 ⁻¹ ·开 ⁻¹) | 580 |
| § 12-5 热容的计算 | 539 | 附录 IV 一些物质的焓函数 | |
| 一、气体的热容 | 539 | $\frac{H^\circ - H_0^\circ}{T}$ (焦·摩尔 ⁻¹ ·开 ⁻¹) | 581 |
| 二、低温下氢的热容 | 543 | 附录 V 一些物质的焓函数 | |
| 三、晶体的热容 | 545 | $H - U_0^\circ$ 焦·摩尔 ⁻¹ | 582 |
| § 12-6 化学平衡常数的计算 | 549 | | |

乙五
大五〇

第七章

反应动力学(一)

§ 7-1 导 言

在我们的周围,乃至整个宇宙,时刻发生着无数的反应,有些反应进行得很慢,例如生命演化过程中甲烷的生成;而有些反应却瞬间完成,例如离子反应,爆炸反应等,一个普通炸弹的威力,固然和它的大小有关,但更主要的是爆炸反应在极短时间内完成并释放大量的能量的缘故,若是一年内才能完成爆炸反应,那么炸弹的威力也就不存在了。

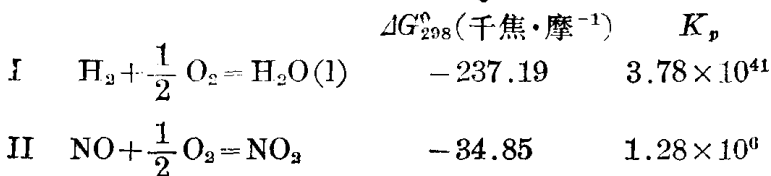
在化工生产中,人们希望反应尽可能快些,以提高产率,而在某些场合,如铁的生锈,食物的腐烂,塑料的老化等,又希望变化尽可能慢些。由此可见,关于反应速率的研究,对生产、生活都有着十分重要的现实意义。那么,怎样表述反应速率的大小?它有什么规律性?如何来控制?反应的机理怎样,等等,都是反应动力学所要讨论的问题。

一、动力学与热力学的联系与区别

通过上册对热力学及化学热力学的学习,对于考察一个反应能回答下列问题:

- (i) 一个指定的反应能否自发进行;
- (ii) 若能进行反应,将伴随怎样的能量变化;
- (iii) 反应物和产物之间存在着什么样的平衡关系。

这些都可用反应自由能的变化来定量地描述,例如下列 I、II 两个反应:



根据热力学的基本原理,若反应自由能变化大,则反应自发进行的趋势也大,那么是否可以断言,反应 I 一定比反应 II 进行得快呢?实验事实告诉我们,NO 与 O₂ 混合,立即可见棕红色的 NO₂ 生成,意味着反应 II 在瞬间就能发生,而将纯净的 H₂ 与 O₂ 在室温下混合,并没有见到水的生成,经计算表明,在 9°C 时,若生成 0.15% 的水,需长达 1060 亿年,反应又是进行得多么的慢!上述例子说明,反应自发趋势的大小与反应速率的大小,并不是一回事,前者说的是反应的可能性,属于热力学的研究范畴;后者指的是反应的现实性,属于动力学的研究范畴,两者既是相对独立的又是相互关联相互补充的,如能把它们有机地结合起来,而不是把它们相互割裂开来,将发展成为更完整的学科。不可逆热力学就是这样发展起来的学科之一。

这个例子强调,不应把那些在平衡条件下,用来确定反应进行得“多远”的热力学量与那些用来确定反应发生得“多快”的动力学参数混为一谈。当然也不应把它们分割开来,而是应该把它们联结起来。

此外,热力学中最重要的课题是平衡态的研究,在以往热力学的学习中,只要系统的始态和终态肯定,系统的热力学平衡状态就能完全确定下来,而系统从始态转变到终态所经历的过程和所需的时间,从热力学看来是不重要的,因而可逆过程热力学的所有热力学函数的关系式中,没有时间这一变数。而动力学的实质,就是研究过程随时间变化的规律性,它涉及

到过程进行的速率、速率与反应物浓度的依赖关系,以及由此推知的反应机理等。原则上说,平衡问题也能用动力学方法来处理,最简单的例子是正、逆反应速率相等即达平衡状态(见§7-3),反之,并不能单独用经典热力学方法来处理反应速率问题。由此可见,动力学比热力学更复杂。遗憾的是,热力学的理论,能精确预言反应的自发趋势和限度,而动力学的理论还只能粗略地告诉人们有关反应的速率与机理,当遇上复杂问题时,目前的动力学理论就难以准确运用了。

二、反应动力学的研究对象

反应动力学的发展比热力学迟,而且无论是实验还是理论方面都不及热力学那样完整和系统,它还是一门比较年轻的学科,但已发展成为内容十分广泛,并具有众多分支的学科。它主要包括下列几个方面内容:

(i) 研究反应过程的内因和外因对反应速率与方向的影响,运用物质结构的现代理论,将系统的动力学特征,热力学性质和物质结构的特性之间,建立起经验的、半经验的关系,并给出定量的数学表达。

(ii) 揭示反应过程的宏观与微观机理,确立反应机理的物理图象和数学模式,并用实验或观察到的客观存在的事实加以验证。

(iii) 从理论上进行定量地研究总反应、基元反应以及各基元物理化学过程。

简言之,反应动力学就是研究反应速率,影响反应速率的各因素和它们所遵循的规律性,以及由此而推知的反应机理的一门学科。

由于反应有多种,除常见的化学反应外,还有电极反应,光化学反应和激光化学反应,核反应和热核反应等等,因此,反

应动力学也有多种,除通常的化学反应动力学外,还有电极反应动力学,光和激光反应动力学,热核反应动力学等等。其中最常见,最基本的是化学反应动力学,其次是热核反应动力学。因为化学反应和热核反应都是热反应,即由热运动所引起的物质质点之间的反应,因此它们有共同的规律性,前者(化学反应)一般是常温和高温下的热反应,后者(热核反应)是超高温下的热反应,简称超高温反应。常温、高温和超高温反应是宇宙间最普遍、最基本的反应,宇宙间的千变万化,都离不开这些反应。人为的电极反应,光和激光反应也离不开它们,这是因为伴随电极反应、光和激光反应而发生的也必然涉及热反应,因此,热反应动力学是最普遍、最基本的反应动力学。

三、化学反应动力学与超高温反应动力学

常温和高温的化学反应和超高温的热核反应的共同点是由反应质点的热运动的共性(服从麦克斯韦尔能量分布定律)所引起的,它们之间的异性则是由它们的反应质点结构之间的差异引起的。众所周知,化学反应是发生于核外电子层之间的反应,而热核反应,则是发生于裸核与裸核之间的反应,这是因为物质在常温和高温条件下原子、分子能够存在,所以在这些条件下发生的是原子与(或)分子之间的反应,即通常所说的化学反应。但物质在超高温条件下,分子不能存在,原子也被脱去电子而成裸核与自由电子的混合物,通常称为等离子体,超高温反应就是发生于裸核与裸核之间或裸核与自由电子之间的反应,就是发生于超高温等离子体中的反应。

现在已知的超高温反应,有经常发生于恒星内部的大规模的天然热核反应,也有在地球上人为地引起的人工热核反应。

研究化学反应的速率和机理的科学称为化学反应动力

学，那么研究热核反应的速率和机理的科学称为热核反应动力学或超高温反应动力学。

本书所说的反应动力学系指各种类型的反应动力学，但主要是指化学反应动力学和超高温反应动力学两者或两者相结合而言，它们不论在理论上、处理方法和实验技术上都有不少的共性，把它们结合起来是很自然的，也符合学科本身发展的需要。

四、反应动力学的发展前景

尽管反应动力学与热力学不能混为一谈，但是它们之间存在着密切的联系，不可逆热力学就是这种联系的桥梁之一，尤其是60年代以来，不可逆热力学的研究相当活跃，成为热力学与动力学的发展方向之一，它标志着反应热力学与动力学相结合的一种模式。一个明显的例子，就是从复杂反应中，抽提出基元反应来进行机理的研究，这就往往涉及到非平衡态和快速反应及分子束实验技术的运用，这又进一步使人们可以研究不同量子态的反应物到不同量子态的产物之间的反应截面和速率，所谓态-态反应的研究。

随着生产和科学研究的发展，反应动力学所研究的对象已远远超出了传统的化学反应动力学，并且根据研究对象的特殊性，形成了众多新的边缘学科，这些新学科与化学反应动力学在理论上相互渗透，在处理方法上互相借鉴。例如，根据生物化学过程的规律，应用化学动力学的理论和实验手段，从事于人体各种生理和病理过程的研究，较突出的方面是关于酶的生化特性及其在人体代谢过程中的动力学行为，自由基在形成癌变过程中的作用等等。此外，激光化学和辐射化学也是反应动力学中新兴的两个学科。

还需指出反应动力学是反应工程学的理论基础，它在能

源开发、环境保护、合成材料等方面都有重要的实际意义和急需解决的重要课题。

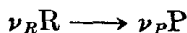
总之,反应动力学的理论和实践都经历着由浅入深、由表及里、由低级向高级发展的过程,无论是研究对象,实验方法都在不断深化,随着科学技术的发展,反应动力学已突破了传统的格局,前景非常广阔,它的发展具有重大的理论和实践意义。本书对此将作适当的反映。

§ 7-2 反应速率概述

一、反应速率

化学动力学的任务之一是研究化学反应速率及其所遵循的规律性,首先应给反应速率以明确的定义。

设有一化学反应



若以浓度为纵坐标,时间为横坐标,最常见的图形如下:

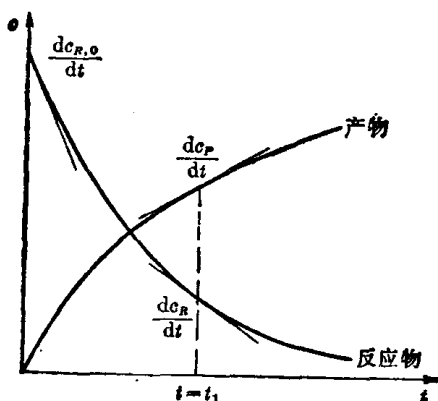


图 7-1 反应物、产物的浓度与反应时间的关系

从图 7-1 中可看出, 在一定的时间范围内, 反应物浓度随反应时间的延续而减小, 产物的浓度随反应时间的延续而增大, 怎样用一个统一的标准来定量地描述反应速率呢? 反应速率被定义为

$$r \equiv \frac{d\xi}{dt} \quad (7-2-1)$$

式中 ξ 为反应进度, 由此可见, 反应速率是指反应进度 ξ 随时间的变化率。反应进度的物理意义可从下式理解,

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (7-2-2)$$

式中 n_i^0 为反应物或生成物在起始时的第 i 种物质的摩尔数, n_i 是反应经 t 时间第 i 种物质的摩尔数, 对于反应物摩尔数减少, 对生成物摩尔数增加, 即

$$n_R = n_R^0 - \nu_R \xi \quad (7-2-3)$$

$$n_P = n_P^0 + \nu_P \xi \quad (7-2-4)$$

由于 n_i^0 是定值, 微分(7-2-2)式得

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (7-2-5)$$

所以反应速率

$$r \equiv \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (7-2-6)$$

对于反应物 dn_i 为负, 对于生成物 dn_i 为正, 故

$$r \equiv \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_R} \frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{\nu_P} \frac{dn_P}{dt} \quad (7-2-7)$$

若反应系统的体积不变, 则反应速率可用浓度 $c_i = \frac{n_i}{V}$ 表示如下:

$$r \equiv \frac{d\xi}{dt} = -\frac{V}{\nu_R} \frac{dc_R}{dt} = \frac{V}{\nu_P} \frac{dc_P}{dt} \quad (7-2-8)$$

对反应体积 V 不变的系统, 常将某一反应物或生成物之浓度

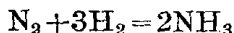
变化率 $\frac{dc_i}{dt}$ 表示反应速率, 由(7-2-8)式可知, 实际上这意味着将单位体积的反应速率 $\frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$ 称作反应速率。本书在没
有特殊说明情况下, 反应速率均是指 r_i 。即

$$r_i = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (7-2-9)$$

由图 7-1 可知, 即使外界条件不变时, 反应速率本身也随时间而改变, 所以用瞬时速率——浓度对时间的微商表示。图中某一点(如 t_1 时间)切线的斜率 $\frac{dc_P}{dt}$ 与 $-\frac{dc_R}{dt}$ 均是 t_1 时刻的瞬时速率, 习惯上为了保持反应速率为正值, 在用反应物浓度随时间的变化率表示反应速率时, 前面要加负号。从图中还可看出, 当 $t=0$ 即反应开始时的速率应是 $-\frac{dc_{R,0}}{dt}$, 称反应的初速率。

由于浓度的单位常用摩·升⁻¹表示, 时间单位常用秒, 因此反应速率的单位通常是摩·升⁻¹·秒⁻¹。

我们经常遇到的化学反应是化学计量方程式中系数不完全相等的反应, 如氨的合成反应



该反应的速率, 可用三种方式表示

① 用反应物 N_2 的浓度的变化表示:

$$r_1 = -\frac{dc_{N_2}}{dt}$$

② 用反应物 H_2 的浓度的变化表示

* ① 速率表示式中, i 物质的浓度 c_i , 可用 $[i]$ 表示, 如 HBr 的浓度 c_{HBr} 也可写成 $[HBr]$ 。

② 也有定义 $r_i = \pm \frac{dn_i}{dt}$, 读者阅读参考书时需注意。

$$r_2 = -\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} \quad (7-2-10)$$

③ 用生成物 NH_3 的浓度的变化表示

$$r = \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt} \quad (7-2-11)$$

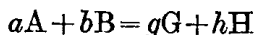
由于化学反应计量方程式中系数不等，所以速率的三种表示法在数值上也不等。但它们之间存在着定量关系：

$$r = 2r_1 = \frac{2}{3}r_2 \quad (7-2-12)$$

因而，在讨论某一指定反应的速率时，只要讨论其中某一物质的浓度变化就可以了，通常是采用较易测定其浓度变化的某一物质来表示，在上例中 NH_3 浓度的变化易于测定，所以反应速率可用 NH_3 浓度的变化来表示，即

$$r = \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt_i}$$

一般说来，在恒容下，若反应为



用各物质分别表示的反应速率间有下列关系

$$\begin{aligned} \frac{1}{a} \left(-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} \right) &= \frac{1}{b} \left(-\frac{dc_{\text{B}}}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{dc_{\text{G}}}{dt} \right) \\ &= \frac{1}{h} \left(\frac{dc_{\text{H}}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (7-2-13)$$

二、反应速率的测定

在实验室条件下研究化学反应的速率，是动力学研究的重要内容。它离不开温度的控制、时间的记录和浓度的测量，实验的重要内容是在一定温度下测定不同时间的反应物或生成物的浓度。由于温度会显著地影响反应速率，因而要严格控制温度，通常是使反应在恒温槽中进行；时间的记录，习惯上使用秒表。近十年来对快速反应的研究，采用电子技术已