

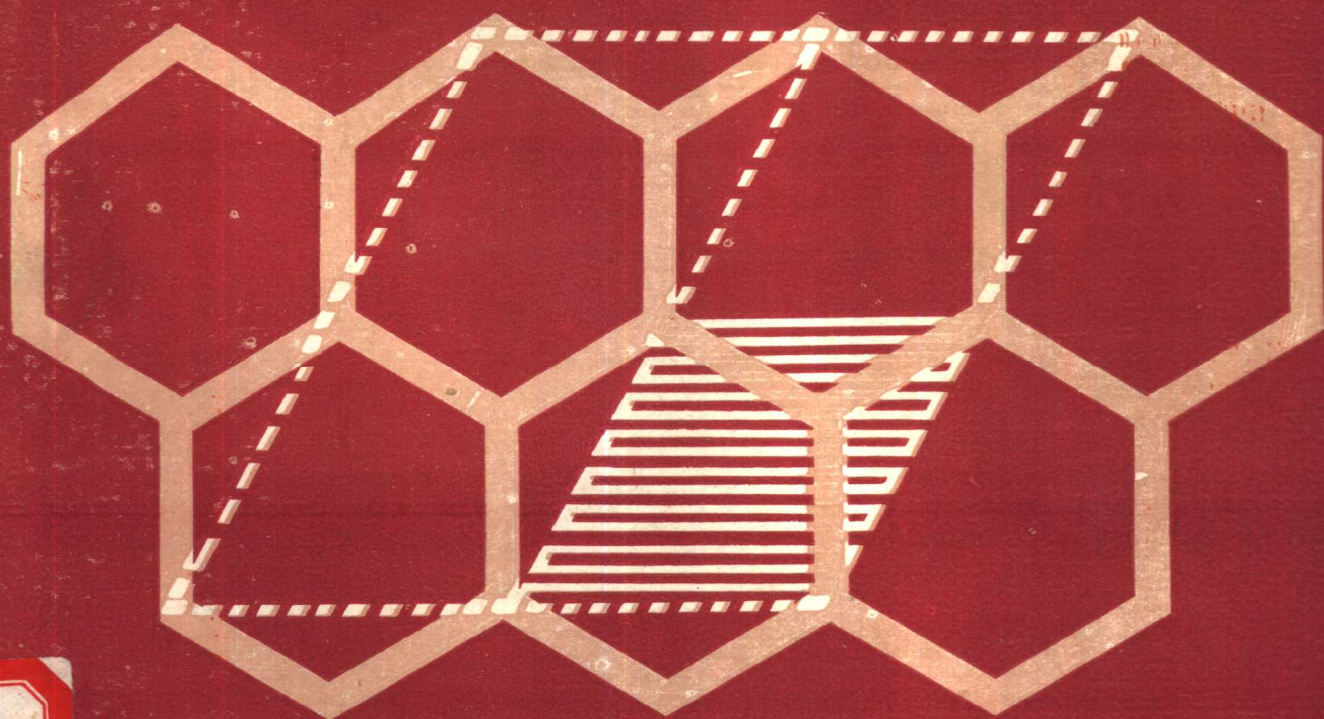
高等学校教材

物理化学

(第二版)

下册

上海师范大学 河北师范大学 华中师范学院 华南师范大学 新乡师范学院 合编



2:2

高等教育出版社

高等学校教材

物 理 化 学

(第 二 版)

下 册

上海师范大学 河北师范大学 华中师范学院
华南师范大学 新乡师范学院 合编

高等教育出版社

内 容 简 介

本书是在1980年第一版的基础上修订的。第一版全书为一册，现在第二版分为上下二册出版。本书重点阐述了基本概念与基本理论，并将与无机化学教材重复的内容作了适当的精简。在化学动力学和催化作用章、节中，适当编入了反映近代发展的内容。上册共七章包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相平衡和统计热力学初步。下册共六章包括化学动力学和催化作用、电解质溶液、可逆电池、不可逆电极过程、表面现象和胶体及大分子溶液等六章。

本书除供高等师范院校化学系师生教学使用外，综合大学化学系和其他高等院校有关专业亦可参考使用。

高等学校教材 物 理 化 学

(第 二 版)

下 册

上海师范大学 河北师范大学 华中师范学院 合编
华南师范大学 新乡师范学院

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
通县觅子店印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 16 字数 364,000

1980年12月第1版 1985年10月第2版 1985年10月第1次印刷

印数 00,001—9,200

书号 13010·01126 定价 2.70 元

下 册 目 录

第八章 化学动力学和催化作用1	§ 10-6 可逆电极的种类138
§ 8-1 反应速度及其测定.....2	§ 10-7 各类电池电动势的计算141
§ 8-2 反应物浓度对反应速度的影响3	§ 10-8 液体接界电位与盐桥146
§ 8-3 反应级数的确定.....11	§ 10-9 标准电极电位数据及电池电动势测定 的应用147
§ 8-4 基元反应、反应分子数.....16	本章总结155
§ 8-5 对峙反应、平行反应、连串反应.....18	习题155
§ 8-6 链反应.....24	第十一章 不可逆电极过程158
§ 8-7 化学反应机理的确定.....28	§ 11-1 双电层结构158
§ 8-8 快速反应的研究方法.....31	§ 11-2 分解电压和极化160
§ 8-9 温度对反应速度的影响.....34	§ 11-3 电化学极化165
§ 8-10 化学反应速度理论.....41	* § 11-4 浓差极化171
* § 8-11 分子反应动力学.....56	§ 11-5 金属的腐蚀和防腐蚀175
§ 8-12 光化反应.....60	§ 11-6 电解时的电极反应181
§ 8-13 催化作用.....65	* § 11-7 化学电源185
* § 8-14 热裂法制乙烯的动力学分析88	本章总结187
本章总结.....90	习题188
习题.....93	第十二章 表面现象190
第九章 电解质溶液99	§ 12-1 表面能、表面张力.....190
§ 9-1 电解定律和电化当量99	§ 12-2 界面的热力学性质192
§ 9-2 电解质溶液的电导100	§ 12-3 弯曲表面现象194
§ 9-3 离子的迁移和迁移数107	§ 12-4 溶液的表面吸附、表面活性物质193
§ 9-4 极限迁移数、离子淌度与离子电导.....110	§ 12-5 几种重要的界面现象及表面活性剂 的作用204
§ 9-5 强电解质溶液理论113	§ 12-6 溶液中固体表面的吸附212
§ 9-6 电解质溶液的活度及活度系数116	本章总结214
§ 9-7 离子强度和德拜-尤格尔极限公式119	习题214
§ 9-8 离子的水化(溶剂化)作用.....122	第十三章 胶体及大分子溶液216
本章总结.....125	§ 13-1 胶体分散体系的特性216
习题.....125	§ 13-2 溶胶的制备与净化217
第十章 可逆电池127	§ 13-3 溶胶的光散射现象219
§ 10-1 可逆电池和不可逆电池127	§ 13-4 分散体系的动力性质221
§ 10-2 可逆电池的表示方法和电池电动势 的测定128	§ 13-5 电动现象及胶团结构225
§ 10-3 可逆电池的热力学132	§ 13-6 胶体的聚沉和稳定性229
§ 10-4 电极-溶液界面电位差135	§ 13-7 大分子化合物溶液的特征234
§ 10-5 电极电位的能斯特方程137	

§ 13-8 大分子溶液的渗透压和唐南平衡	235	本章总结	244
§ 13-9 大分子溶液的粘度	240	习题	244
§ 13-10 盐析和胶凝	242	索引	246

第八章 化学动力学和催化作用

化学动力学(chemical kinetics)是研究化学反应速度及反应机理的科学。动力学研究无论在生产实践上或科学理论上, 都有非常重要的意义。

研究化学反应速度及影响速度的规律, 其目的是为了控制和管理化工生产过程, 加速有利于生产的反应。例如合成氨反应, 在常温常压下反应速度很慢, 几乎得不到氨, 我们只有研究了合成氨反应动力学规律, 在铁触媒作用下, 温度在 720~770 K 及高压下, 反应才能较快地进行, 达到多出产品, 提高生产率的目的。但对我们不利的反应, 如铁的生锈, 橡胶或塑料的老化, 染料的退色等, 就希望反应速度尽可能慢些, 减少损失。

要掌握反应的规律, 必须研究反应的机理, 即物质变化的具体过程及途径, 例如常温常压下合成氨, 理论上是可能的, 但速度很慢, 要加快反应速度, 关键在于选择最合适的催化剂和选择最合适的反应途径, 如目前正在研究的模拟生物固氮的反应途径, 弄清固氮酶的结构, 找出结构变化与反应能力的关系, 从而加深了对物质变化过程的认识, 所以动力学研究不仅具有生产上的意义, 而且在科学理论上也具有非常重要的意义。

化学动力学和化学热力学不同, 热力学只考虑反应的始态和终态, 不管反应的过程。热力学只能告诉我们反应的可能性, 方向及限度。至于反应的速度、过程的机理、热力学是无法回答的。例如 298 K 时, 氢和氧反应的自由能变化 $\Delta G^\circ = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据热力学, 这一反应发生的趋势很大, 但却不能表明反应以多大速度进行。实际上在通常温度下, 此反应几乎不发生, 当温度升到 673 K 时, 反应却以爆炸的形式进行。由此可见, 热力学只能解决反应的可能性, 不能解决在什么条件下能实现反应的问题。所以, 热力学必须与动力学相互配合, 才能完善地解决实际问题。

动力学研究, 大部分是从本世纪开始的, 特别是近十几年来, 物质结构理论的发展, 新技术的应用, 大大地推动了动力学研究。但是, 由于影响反应速度的因素很多, 除了浓度、温度、介质、催化剂外, 在某些情况下, 光波、少量杂质甚至容器的形状、材料等也会影响速度。另外, 还有许多反应是复杂反应, 其中包含了许多个基元反应, 而目前采用的研究方法大多数仍是宏观的方法, 对这些复杂反应的机理还不容易确定下来。到目前为止, 仍然有一系列的基本问题未能解决, 很多反应的机理尚不清楚。

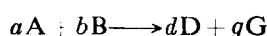
七十年代以来, 在实验方面发展了闪光光谱等一系列新技术, 特别是分子束技术的进展及其与激光技术的结合, 人们已经把反应动力学研究深入到态-态反应的层次, 研究不同量子态的反应物到不同量子态的产物的反应速度和反应截面, 从原子分子微观层次出发研究反应机理等。到目前为止, 已经成功地研究了 H、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、……等一百多个双分子反应。预计不久的将来, 随着实验技术的进一步发展, 这一崭新的研究领域将会获得很大的发展。

§ 8-1 反应速度及其测定

一、反应速度(reaction rate)

等容体系中进行的化学反应, 反应速度通常用一种反应物或产物浓度在单位时间内的改变来表示。这种改变对于反应物来说是减少, 对于产物来说是增加(见图 8-1 所示)。当外界条件不变时, 反应速度并不是不变的, 而是随时间而变化的, 因此反应速度通常采用微商的形式表示。

例如下列反应



其速度可以表示为

$$-\frac{dc_A}{dt}, -\frac{dc_B}{dt}, \frac{dc_D}{dt}, \frac{dc_G}{dt}$$

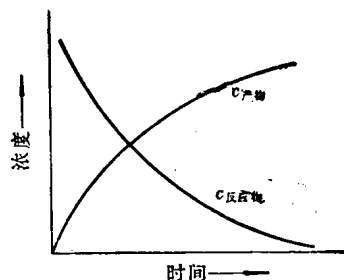


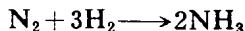
图 8-1 反应物、产物的浓度随时间关系

由于反应物的浓度随时间的增加而减小, 而反应速度一般规定为正值, 故以反应物浓度随时间的改变来表示速度时, 应加“-”号(即负号)。

由于化学反应方程式中各个化学式的系数之间具有一定的关系, 所以它们应该满足下式

$$\frac{1}{a} \left(-\frac{dc_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(-\frac{dc_B}{dt} \right) = \frac{1}{d} \left(\frac{dc_D}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{dc_G}{dt} \right) \quad (8-1)$$

例如: 合成氨反应



其速度可以表示为

$$-\frac{dc_{H_2}}{dt}, -\frac{dc_{N_2}}{dt}, \frac{dc_{NH_3}}{dt}$$

由于每生成 2 mol NH_3 , 需要消耗 1 mol N_2 和 3 mol H_2 , 故 NH_3 的浓度增加速度应该是 N_2 消耗速度的二倍, 是 H_2 消耗速度的 $\frac{2}{3}$ 倍。即

$$\frac{dc_{NH_3}}{dt} = -2 \frac{dc_{N_2}}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{dc_{H_2}}{dt}$$

或

$$\frac{1}{2} \frac{dc_{NH_3}}{dt} = -\frac{dc_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc_{H_2}}{dt}$$

由此可见我们可以选用反应中任何一种物质浓度的变化率来表示该反应的速度, 通常采用容易测定的那种物质的浓度变化率来表示反应速度。显然, 采用不同物质的浓度变化率来表示时, 反应速度的数值是各不相同的。

反应速度除了用浓度对时间的变化率来表示外, 还可以用反应进度对时间的变化率来表示, 其定义为

$$v = \frac{d\xi}{V dt} \quad (8-2)$$

式中 ξ 是反应进度, V 是反应体系所占据的体积。因为

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

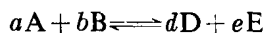
代入上式得

$$v = \frac{dn_i}{V \nu_i dt}$$

对恒容体系, 则

$$v = \frac{dc_i}{\nu_i dt} \quad (8-3)$$

式中 ν_i 是物质 i 的化学计量系数。对于反应物 ν_i 为负, 对于生成物 ν_i 为正。例如反应



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dc_E}{dt}$$

反应速度无论选用何种物质表示, 其数值都相同, 但必须列出计量方程式。

二、反应速度的测定(determination of reaction rate)

要确定一个反应的速度, 就必须测定不同时刻的反应物或产物的浓度, 测定物质浓度可以有化学法和物理法两种。

化学法: 利用化学分析法来测定反应中某时刻各物质的浓度, 必须使取出的样品立即停止反应的进行, 否则测定的浓度并非是指定时刻的浓度。使反应停止的办法有骤冷、冲稀、加入阻化剂、或除去催化剂等。究竟使用哪一种方法, 要针对具体问题, 选用最适当最简便的方法。化学法的优点是能直接得出不同时刻浓度的绝对值。

物理法: 通过物理性质的测定求出反应物或产物的浓度, 例如测定体系的旋光度、光密度、折光率、电导、电动势、粘度、导热率、介电常数、吸收光谱、压力或体积的改变等。此法较化学法迅速、方便, 并且可制成自动的连续记录装置, 以记录某物理性质在反应中的变化。但由于此法不能直接测量浓度, 所以首先要找出浓度与被测物理性质之间的数量关系。

同一反应在不同的条件下, 反应速度会有明显的差别。浓度、压力、温度、催化剂等都是影响反应速度的重要因素, 下面我们将分别加以讨论。

§ 8-2 反应物浓度对反应速度的影响

一、速度方程式和速度常数

表示反应速度和浓度关系的方程式, 称为速度方程式 (rate equation), 又称为动力学方程式。例如酯在碱性溶液中的皂化反应



实验确定速度方程式为

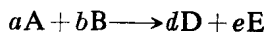
$$v = k c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (8-4)$$

式中 k 称为反应速度常数 (rate constant) 或比速度, 其值大小和反应物浓度无关, 而决定于温度、反应物的本性和溶剂的影响等。它的意义是: 参加反应的物质 (如 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 OH^-) 都为单位浓度时的反应速度的数值, 即

$$k = \frac{v}{c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot c_{\text{OH}^-}} = v$$

在此, 必须指出两点

1. k 的数值与表示速度方程时所选择的反应物的种类有关。例如下列反应



用物质 A 的浓度变化来表示反应速度, 则

$$-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = k_{\text{A}} c_{\text{A}}^a c_{\text{B}}^b \quad (8-5)$$

用物质 B 的浓度变化来表示反应速度, 则

$$-\frac{dc_{\text{B}}}{dt} = k_{\text{B}} c_{\text{A}}^a c_{\text{B}}^b \quad (8-6)$$

由此得

$$\frac{k_{\text{A}}}{k_{\text{B}}} = \frac{\frac{dc_{\text{A}}}{dt}}{\frac{dc_{\text{B}}}{dt}}$$

因

$$\frac{1}{a} \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dc_{\text{B}}}{dt}$$

故

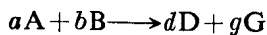
$$\frac{k_{\text{A}}}{k_{\text{B}}} = \frac{a}{b}$$

可见 k_{A} 与 k_{B} 不等, 它们的比值等于反应方程式中各物质的计量系数之比。

2. k 的因次与浓度和时间的单位有关, 从上面写的速度方程可以看出 $k_{\text{A}} = \frac{v}{c_{\text{A}}^a c_{\text{B}}^b}$, 故 k_{A} 的因次为: (浓度) $^{1-a-b}$ ·时间 $^{-1}$, 通常浓度以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示, 时间以 s(秒)表示。

二、反应级数

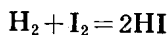
设有一反应



根据实验确定其速度方程式为

$$v = k c_{\text{A}}^a c_{\text{B}}^b \quad (8-7)$$

式中浓度 c_{A} 、 c_{B} 的指数 a 、 b 称为反应对 A、B 的级数。所有浓度项的指数的总和 $n = a + b$ 称为反应的总级数, 一般称为反应级数。例如反应

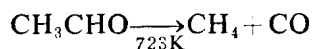


根据实验测定速度方程式为

$$v = k c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} \quad (8-8)$$

反应对氢和碘都是一级反应, 而总反应级数却为二级。

反应级数除了有整数级如一级、二级、三级等, 还可以有分数、零、甚至负数, 都是由实验测定的, 例如反应

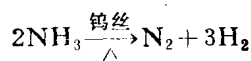


速度方程式为

$$v = k c_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{\frac{3}{2}} \quad (8-9)$$

此反应为 1.5 级。

NH_3 在钨丝上分解



速度方程式为

$$v = k p_{\text{NH}_3}^0 = k \quad (8-10)$$

为零级反应。

NH_3 在铁催化剂上分解, 速度方程式为

$$v = k \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (8-11)$$

为负 0.5 级反应。

反应的级数是根据实验的结果而确定的, 并不能从化学计量方程式简单地推得。

有些不能用 $v = k c_A^a c_B^b$ 形式 (即不能用化学平衡方程计量数 $a, b, \dots$) 来表示的反应, 例如 H_2 和 Br_2 的反应, 根据实验, 确定其速度方程式为

$$v = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}} \quad (8-12)$$

这里就不能用一个简单的反应级数来说明速度和浓度的关系了。下面我们按照反应级数的动力学分类来讨论具体反应。

三、一级反应

凡是反应速度与反应物浓度的一次方成正比的反应, 称为一级反应 (first order reaction), 其速度方程式为

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (8-13)$$

移项积分

$$-\int \frac{dc}{c} = \int k_1 dt$$

或

$$\int d \ln c = - \int k_1 dt$$

$$\ln c = -k_1 t + B \quad (8-14)$$

式中 B 为积分常数, 其值可由起始条件求得, 当 $t=0$ 时,

$$c = c_0$$

c_0 是反应物的起始浓度。代入(3-14)式得

$$\ln c_0 = B$$

再将 B 代入(8-14)式

$$\ln c = -k_1 t + \ln c_0$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (8-15)$$

或

$$c = c_0 e^{-k_1 t} \quad (8-16)$$

据上所述,一级反应的特点有:

1. 根据(8-14)式,以 $\ln c$ 对 t 作图应得一直线,其斜率等于比速度的负值($-k_1$)。
2. 用实验测定任意时刻 t 的浓度 c ,代入(8-15)式,即可得到反应比速度 k_1 。若时间的单位为秒,则反应比速度 k 的单位为秒 $^{-1}$ 。

3. 根据(8-16)式 $\frac{c}{c_0} = e^{-k_1 t}$,只要 t 相同, $\frac{c}{c_0}$ 则为定值。

设 $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2}$ (即反应物浓度消耗了一半)代入(8-16)式有

$$\frac{1}{2} = e^{-k_1 t_{1/2}}$$

时间 $t_{1/2}$ 表示反应物浓度消耗了一半所需的时间,称为半衰期,对上式取对数得

$$\ln \frac{1}{2} = -k_1 t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} \quad (8-17)$$

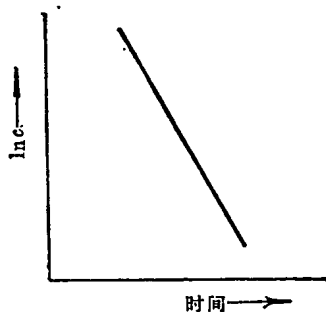


图 8-2 一级反应 $\ln c-t$ 曲线

由此可见,一级反应的半衰期和反应物的浓度无关,而由比速度决定。当温度一定时,一级反应的半衰期是一个常数,这个特征常数可作为判别一级反应的依据。

所有放射性元素的蜕变,都是一级反应。分子内重排列反应和一些复杂结构分子的热分解反应等,也是一级反应。

例 1 从 N_2O_5 热分解时在不同反应时间的压力数据(表 8-1)求反应的级数。

N_2O_5 的热分解反应为

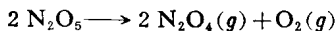


表 8-1 是实验测得反应在不同时间 t 时 N_2O_5 的分压。

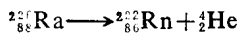
表 8-1 不同反应时间 t 时的 N_2O_5 压力(45°C)

反应时间/s	600	1200	1300	2400	3000	3600	4000	4800	5400	6000	7200	8400	9600	∞
$p_{N_2O_5}/\text{mmHg}$	247	185	140	105	78	58	48	33	24	18	10	5	3	0

解 因在等温等容下, 气体的分压与其浓度成正比, 故可根据实验数据作 $\lg p_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 与反应时间 t 的图, 得到图 8-3。

从图 8-3 可见, $\lg p_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 对 t 作图为一一直线, 服从(8-14)式, 应为一级反应。

例 2 已知 $^{226}_{88}\text{Ra}$ 的半衰期为 1590 年, 求此一级反应的速度常数, 并计算 1 毫克镭的放射性强度为多少居里? (居里的定义为每秒有 3.7×10^{10} 次核衰变)



解

$$k_1 = \frac{0.6932}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$\begin{aligned} t_{\frac{1}{2}} &= 1590 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60 \\ &= 5.01 \times 10^{10} \text{ s} \end{aligned}$$

$$k_1 = \frac{0.6932}{5.01 \times 10^{10}} = 1.38 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

一毫克镭中含有的原子数为

$$N_{\text{Ra}} = \frac{6.023 \times 10^{23}}{226 \times 10^3} = 2.67 \times 10^{18} \text{ 个}$$

每秒钟内衰变的镭原子数为

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dN_{\text{Ra}}}{dt} = kN_{\text{Ra}} \\ &= 3.68 \times 10^7 \text{ 次} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 3.68 \times 10^7 \text{ Bq} \end{aligned}$$

即 1 毫克镭的放射性强度为 $3.68 \times 10^7 \text{ Bq}$ (贝可勒尔)①。

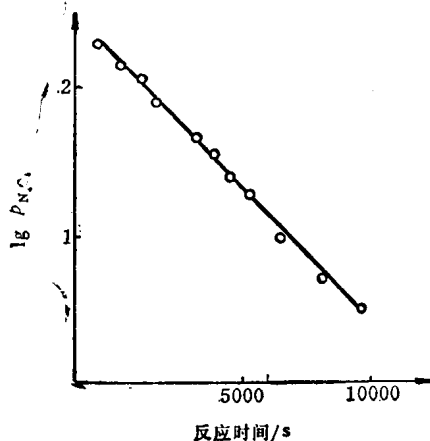


图 8-3 $\lg p_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 与时间 t 的关系

四、二级反应

凡是反应速度与反应物的浓度的平方(或两种物质浓度的乘积)成正比的反应, 称为二级反应(second order reaction)。二级反应是比较普通的, 例如氢和碘蒸气的化合、碘化氢的热分解、酯化反应、烯烃加成反应、硝基苯的硝化反应等都是二级反应。

二级反应的速度方程式为

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c_1 c_2 \quad (8-18)$$

或

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \quad (8-19)$$

例如有一反应



反应开始的浓度

$$a \quad b \quad 0$$

反应 t 时间后

$$a-x \quad b-x \quad x$$

反应速度方程式为

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x) \quad (8-20)$$

① 1 Ci(居里) = $3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$

设 A 和 B 的起始浓度相等即 $a=b$, 则上式化为

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad (8-21)$$

移项积分

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k_2 dt$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \quad (8-22)$$

或

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \quad (8-23)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (8-24)$$

设 $x = \frac{a}{2}$, $t = t_{\frac{1}{2}}$ (即半衰期) 代入上式得

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2} \frac{\frac{a}{2}}{a(a - \frac{a}{2})}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 a} \quad (8-25)$$

据上述, 二级反应的特征是

1. 从(8-22)式可知, 以 $\frac{1}{a-x}$ 对 t 作图应得一直线, 直线的斜率等于速度常数 k_2 , k_2 的单位通常为 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2. 二级反应的半衰期与起始浓度成反比。这可作为判断二级反应的依据。

当 $a=b$ 时, 其速度方程式为

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (8-26)$$

移项

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt$$

积分

$$k_2 t = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \textcircled{1}$$

$$k_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (8-27)$$

五、三级反应

凡是反应速度与反应物浓度的三次方(或三种物质浓度的乘积)成正比的反应, 称为三级反

① 数学推导见附录

应 (third order reaction)

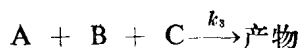
三级反应的速度方程式为

$$-\frac{dc}{dt} = k_3 c_1 c_2 c_3 \quad (8-28)$$

或

$$-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3 \quad (8-29)$$

例如反应



反应开始的浓度

$$a \quad b \quad c \quad 0$$

反应 t 时间后

$$a-x \quad b-x \quad c-x \quad x$$

反应速度方程式为

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(b-x)(c-x) \quad (8-30)$$

设 A、B 和 C 的起始浓度相同, 即 $a=b=c$, 上式化为

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3 \quad (8-31)$$

移项积分

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k_3 dt$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \quad (8-32)$$

k_3 的单位为 $\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

设 $x = \frac{a}{2}$ 、 $t = t_{\frac{1}{2}}$ 代入上式得半衰期为

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k_3 a^2} \quad (8-33)$$

三级反应是比较少见的, 特别是气相中的三级反应, 而溶液中的三级反应则比气相中为多, 例如在乙酸或硝基苯溶液中含有 $\text{C}=\text{C}$ 链不饱和化合物的加成作用常为三级反应。

六、零级反应

反应速度与反应物浓度无关的反应, 称为零级反应 (zero order reaction)。这类反应大多数是异相反应。

零级反应的速度方程式为

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 \quad (8-34)$$

移项积分

$$c = -k_0 t + \text{常数} \quad (8-35)$$

当 $t=0$ 时

$$c = c_0$$

故 $c_0 = \text{常数}$, 代入上式得

$$c_0 - c = k_0 t$$

(8-36)

当 $c = \frac{c_0}{2}$ 时半衰期为

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2k_0}$$

(8-37)

光化反应和某些催化反应为零级反应。例如 NH_3 在钨丝上的分解反应，便是零级反应。以上讨论了几种具有简单级数的反应的速度方程式，现将上述公式列表如下。

表 8-2 简单反应的速度方程式及半衰期

级数	反应式	起始浓度条件	速度公式	积分式	半衰期
零级	$A \rightarrow \text{产物}$	$c_{A,0} = a$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_0$	$c_A = a - k_0 t$	$\frac{a}{2k_0}$
一级	$A \rightarrow \text{产物}$	$c_{A,0} = a$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$	$\ln c_A = \ln a - k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$
二级	$A + B \rightarrow \text{产物}$	$c_{A,0} = c_{B,0} = a$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2$	$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{a} + k_2 t$	$\frac{1}{k_2 a}$
		$c_{A,0} = a$ $c_{B,0} = b$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B$	$\ln \frac{c_A}{c_B} = \ln \frac{a}{b} + (a-b) \cdot k_2 t$	无意义
三级	$A + B + C \rightarrow \text{产物}$	$c_{A,0} = c_{B,0} = c_{C,0} = a$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A c_B c_C$	$\frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{a^2} + 2k_3 t$	$\frac{3}{2k_3 a^2}$

思考题

1. 反应速度如何表示？速度常数有何意义？
2. 如何导出一级、二级反应的速度方程式？
3. 零级反应的物理意义是什么？分数级反应呢？

练习题

1. 已知 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ 为二级反应，其动力学方程式可写为

$$-\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$

$$-\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt} = k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$

$$\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = k_3 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$

试指出 k_1, k_2, k_3 之间的关系。

2. 一级化学反应 $A \rightarrow B$ 的半衰期是 10 分钟。1 小时后 A 遗留的百分数是多少？

3. 反应 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHNO}_2$ 是二级反应。0°C 时 k 为 $39.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。将 0.004 mol 硝基乙烷与 0.005 mol NaOH 混合制成水溶液，让反应消耗 90% 硝基乙烷所需时间是多少？

§ 8-3 反应级数的确定

反应级数的确定是重要的动力学方法,它不仅告诉我们浓度是怎样影响反应速度,从而通过调整浓度来控制反应速度,而且可以帮助我们探讨反应的机理,了解反应的真实过程。反应级数还为化工生产中给反应器的设计提供必需的参数。

反应级数的确定通常有下列几种方法:

一、微分法

设某一反应,其反应速度方程式为

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (8-38)$$

现以某一起始浓度的反应物进行实验,根据实验数据,作反应物浓度对时间的曲线(见图 8-4),曲线上各点的斜率 $-\frac{dc}{dt}$ 即为该浓度 c 时的瞬间反应速度。

当反应物浓度为 c_1 时,反应速度为

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^n \quad (8-39)$$

当反应物浓度为 c_2 时,反应速度为

$$-\frac{dc_2}{dt} = kc_2^n \quad (8-40)$$

(8-39) (8-40) 式分别取对数

$$\lg\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) = \lg k + n \lg c_1 \quad (8-41)$$

$$\lg\left(-\frac{dc_2}{dt}\right) = \lg k + n \lg c_2 \quad (8-42)$$

从(8-41) - (8-42) 式得

$$n = \frac{\lg\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \lg\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{\lg c_1 - \lg c_2} \quad (8-43)$$

即可求得反应级数 n 。

也可对 $-\frac{dc}{dt} = kc^n$ 式取对数,得到

$$\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \lg k + n \lg c \quad (8-44)$$

用 $\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right)$ 对 $\lg c$ 作图得直线,直线的斜率即为反应级数 n 。见图 8-5 所示。

用微分法确定反应级数,还可以用不同起始浓度的反应物进行实验,求出起始浓度的反应速度,即相当于图 8-6 中各曲线在 $t=0$ 时的切线斜率。然后对反应速度取对数,以 $\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right)$ 对

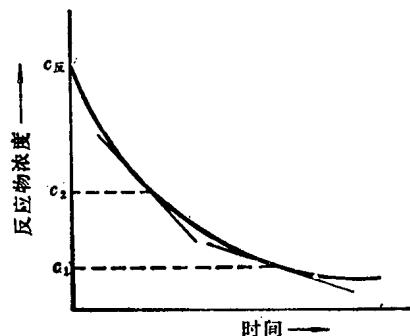


图 8-4 反应物浓度对时间的关系

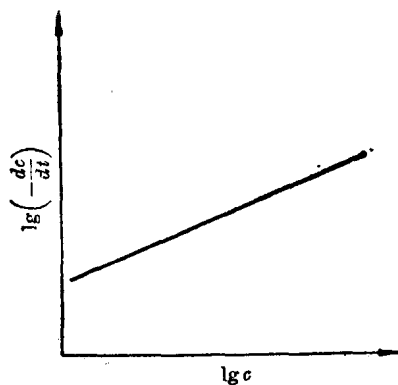


图 8-5

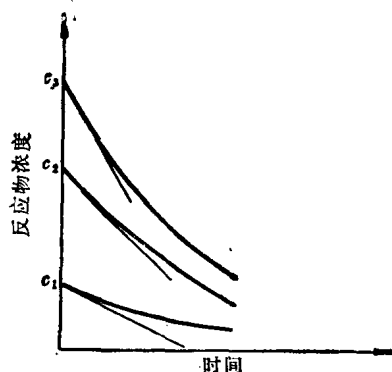


图 8-6

$\lg c$ 作图得直线, 直线斜率即为反应级数 n , 这样求得反应级数最可靠, 因为起始速度不受其它复杂因素的影响。

若有两种或两种以上物质参加的反应, 各物质的起始浓度不相等, 其速度方程式为

$$-\frac{dc}{dt} = kc_A^a c_B^b \dots$$

亦可用微分法分别求得级数 $a, b, \dots$ 。实验方法是先保持 $B, \dots$ 等物质浓度不变, 只改变 A 物质的起始浓度 $c_{A,0}$, 求出起始浓度的速度 $-\frac{dc_{A,0}}{dt}$ 与起始浓度 $c_{A,0}$ 的关系为

$$-\frac{dc_{A,0}}{dt} = k' c_{A,0}^a \quad (8-45)$$

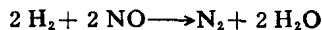
这里

$$k' = k c_B^b$$

用不同的起始浓度 $c_{A,0}$ 和各起始浓度的反应速度, 代入公式(8-43)式便可求到反应对 A 物质的级数 a 。

然后保持 $A, \dots$ 等物质浓度不变, 改变 B 物质的起始浓度可求得 b , 同样可以求得对其它物质的反应级数 $\dots, a + b + \dots = n$, 便为反应的总级数。

例3 氢和一氧化氮反应



根据实验得到下列数据(表 8-3)。

表 8-3

$p_{\text{H}_2,0} = 400 \text{ mmHg}$		$p_{\text{NO},0} = 400 \text{ mmHg}$	
$p_{\text{NO},0} / \text{mmHg}$	$-\frac{dp_{\text{NO},0}}{dt}$	$p_{\text{H}_2,0} / \text{mmHg}$	$-\frac{dp_{\text{H}_2,0}}{dt}$
359	150	289	160
300	103	205	110
152	25	147	79

试求反应的级数。