

高等学校教材

化学反应动力学

► 许越 编



化学工业出版社
教材出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化学反应动力学/许越编. —北京:化学工业出版社,
2004.8
高等学校教材
ISBN 7-5025-5762-8

I. 化… II. 许… III. 化学反应-反应动力学-高等
学校-教材 IV. 0643.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 090895 号

高等学校教材
化学反应动力学
许 越 编
责任编辑:杨 菁
文字编辑:丁建华
责任校对:蒋 宇
封面设计:于剑凝

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心
(北京市朝阳区惠新里 8 号 邮政编码 100029)
发行电话:(010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销
北京红光印刷厂印刷
北京红光印刷厂装订
开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 381 千字
2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-5762-8/G·1532
定 价:28.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

化学反应动力学是研究化学反应的速率和机理的科学。由于在化学工业生产过程中的广泛应用,作为物理化学的一个重要组成部分,化学反应动力学愈来愈受到化学、化工和相关学科教学和科研工作者的高度重视,目前已成为国内外活跃发展的重要学科之一。在高等院校的教材建设中,国内目前现有的为数不多的有关化学反应动力学的书籍主要侧重于理科院校的本科教学,而关于系统和完整地讲述化学反应动力学的基本内容且适合工科院校中应用化学、化工等专业的本科生或研究生使用的教材还不多见,因此,有必要加强这方面的工作,以缩短与国际上在此方面的差距。

本书是根据作者多年来为应用化学及相关专业的本科生和研究生开设化学反应动力学课程的讲稿整理编辑而成。在编写过程中,学习和参阅了国内外所见有关这方面的专著和兄弟院校的教材,这些成为此次编写取之不尽的源泉。

作者认为,培养和提高工科院校本科生和研究生有关化学反应动力学的基本原理和基本知识及分析解决问题的动力学观点是非常重要的,特别是该领域的主要内容已作为近代化学的基础理论,应该使学生基本了解和掌握。为此,本书主要着眼于有关化学反应动力学的基本原理、基本观点和基本方法的阐述,力求观点明确、深入浅出,注重理论联系实际。在题材的选取和内容的取舍上,注重工科院校学生的特点、化学的基础和教学时数的限制,考虑理论历史发展过程和人们认识问题的自然规律,尽量使其安排合理并顺乎自然。在写作方式上力求通俗易懂、便于自学。

应该指出,本书的编写得益于作者在本科和研究生学习阶段聆听南开大学的臧雅茹教授和哈尔滨工业大学的宋成璞教授的化学反应动力学课程。书稿中许多内容源自于该课程的听课笔记,在此向他们表示衷心的感谢。

此外,还要感谢北京航空航天大学材料科学与工程学院的领导和许多同志对本书的写作所给予的支持和帮助。

由于作者学识水平有限,书中不妥甚至错误之处在所难免,恳切希望得到批评指正。

许 越

2004 年于北京航空航天大学

内 容 简 介

本书以化学反应动力学的唯象理论为出发点，从宏观到微观比较全面地介绍了化学反应动力学的主要内容，着重阐述了化学反应动力学的基本原理、观点和方法。内容力求扼要并讲解透彻，注重理论联系实际。

本书可作为高等院校应用化学、化工及相关专业化学反应动力学课程的本科生及研究生使用的教材或教学参考书，也可供从事有关化学反应动力学研究的科研工作者及相关工程技术人员阅读参考。

目 录

第一章 绪论	1
一、化学反应动力学的研究对象和任务	1
二、化学反应动力学与化学反应热力学的关系	1
三、化学反应动力学的发展简史	2
第二章 化学反应动力学基础	4
第一节 基本名词和术语	4
一、反应体系	4
二、化学计量方程	4
三、化学反应的动力学分类	5
四、化学反应速率	5
五、反应速率方程和反应动力学方程	7
六、反应机理	8
七、反应级数和反应分子数	8
八、反应寿期	9
九、收率、转化率和选择收率	11
第二节 经典反应动力学的基本定理	12
一、质量作用定律	12
二、阿伦尼乌斯定理	13
三、简单反应的独立作用定理	15
第三节 简单级次反应	16
一、单组元的简单级次反应	16
二、多组元的简单级次反应	18
三、简单级次反应的无量纲变量方法	19
第四节 典型的复杂反应	20
一、平行反应	20
二、连续反应	22
三、对行反应	25
四、综合反应	28
第五节 反应动力学的实验方法	29
一、组元浓度的测定	29
二、反应级数的测定	30

三、活化能的测定	35
四、非简单级次反应的动力学处理	36
五、反应机理的确定	38
习题	40
第三章 基元反应动力学	43
第一节 分子碰撞理论	43
一、Arrhenius 定理的物理图像	43
二、分子碰撞理论与碰撞频率	44
三、活化能	46
四、碰撞理论的反应速率公式与讨论	49
五、概率因子	50
六、分子碰撞理论的不足	51
七、碰撞理论与经典动力学的基本定理	51
第二节 过渡状态理论	52
一、原子间的相互作用	53
二、最简单的势能图——势能曲线	54
三、势能面	54
四、多原子分子的运动方式	58
五、穿透系数	59
六、过渡状态理论	60
第三节 简单反应的反应速率	60
一、关于 $K^\ddagger$ 的统计处理	61
二、绝对反应速率	62
三、对碰撞理论中概率因子的估算	64
四、活化状态的“热力学”	67
第四节 单分子反应及其理论	68
一、单分子反应理论简介	68
二、Lindemann 理论	70
三、Hinshelwood 理论	73
四、RRK 理论	75
五、Slater 理论	76
六、RRKM 理论	77
习题	78
第四章 链反应动力学	80
第一节 概述	80
一、链反应概念的提出	80
二、链反应动力学的发展	80
三、链反应的类型	81

四、链反应的表现特征	82
五、自由基存在的检定	83
第二节 链反应的机理	84
一、链反应的引发过程	84
二、链反应的终止过程	88
三、链反应的发展过程	89
四、链反应的分支过程	93
五、链反应与一般反应的竞争	94
第三节 无扩散的链式反应	96
一、链长	96
二、链式反应的定态速率	100
三、链式反应的非定态速率	103
四、链式反应的准定态速率	105
第四节 扩散作用和链式反应	105
一、链载体的分布规律和浓度	105
二、直链反应的特性和实例	107
三、支链反应的特性和实例	110
习题	112
 第五章 气相反应动力学	114
第一节 单分子气相反应	114
一、单分子气相异构化反应	114
二、单分子气相分解反应	115
第二节 双分子气相反应	117
一、双分子气相化合反应	117
二、双分子气相置换反应	119
第三节 三分子气相反应	120
一、三分子反应的简单碰撞理论	121
二、三分子反应的过渡状态理论	122
习题	123
 第六章 液相反应动力学	125
第一节 概述	125
一、液相反应的分类	125
二、液相反应的典型特征	125
第二节 液相分子反应	127
一、液相分子反应的一般分析	127
二、碰撞理论对液相分子反应的应用	128
三、扩散区反应的动力学分析	129
四、动力学区反应的动力学分析	131

五、液相反应与气相反应的比较	132
六、溶剂性质对液相反应的影响	133
七、压力对液相反应的影响	137
第三节 液相离子反应	139
一、液相离子反应的速率	139
二、离子强度对液相离子反应速率的影响	142
三、介电常数对液相离子反应速率的影响	143
四、离子与中性分子间的反应	144
习题	144
第七章 复相反应动力学	146
第一节 概述	146
一、复相反应的基本特征	146
二、复相反应的类型	146
三、表面反应的反应步骤	147
第二节 物理吸附与化学吸附	148
一、物理吸附与化学吸附的区别	148
二、吸附势能曲线	149
第三节 吸附过程动力学	151
一、吸附和脱附速率的基本方程	151
二、朗缪尔速率方程	152
三、耶洛维奇速率方程	152
四、管孝男速率方程	153
第四节 吸附平衡	153
一、朗缪尔吸附等温式	154
二、乔姆金吸附等温式	154
三、弗罗因德利希吸附等温式	156
第五节 理想表面反应动力学	158
一、朗缪尔-邢歇尔伍德机理	158
二、雷迪尔机理	162
第六节 真实表面反应动力学	163
一、乔姆金机理	163
二、表面反应动力学的其他处理方法	164
第七节 固相反应动力学	166
一、固体物质的分解反应	166
二、固态金属的氧化反应	168
三、固体与固体之间的反应	170
习题	171
第八章 催化反应动力学	173

第一节 催化剂与催化作用	173
第二节 催化作用的共同特征	174
第三节 均相催化的 Herzfeld-Laidler 机理	179
一、Herzfeld-Laidler 反应机理	179
二、Herzfeld-Laidler 机理的动力学处理	180
三、催化反应的活化能	181
第四节 酸碱催化反应	183
一、狭义酸碱催化	183
二、广义酸碱催化	184
第五节 络合催化反应	187
第六节 酶催化反应	189
一、酶的催化作用	189
二、酶催化反应 Michaelis-Menten 机理	190
三、酶催化的抑制作用和激活作用	191
第七节 自动催化反应	192
第八节 复相催化剂的活性及影响因素	195
一、催化剂的催化活性	195
二、影响催化剂催化活性的因素	196
习题	198
 第九章 光化学反应动力学	 199
第一节 光化学概述	199
一、光化学反应的基本特点	199
二、光化学反应的基本定律	203
三、光化学的实验方法	206
四、光化学反应的模式	208
第二节 光物理过程	209
一、激发态能量耗散途径	210
二、Jablonski 图	210
三、光物理过程的一般动力学	210
四、激发态的猝灭过程	212
第三节 光化学过程	213
一、光化学反应的基本类型	213
二、光化学反应动力学处理	215
三、光化学平衡	217
四、激光化学	217
第四节 影响光化学反应的因素	218
一、光强度对光化学反应的影响	218
二、溶剂对光化学反应的影响	218
三、温度对光化学反应的影响	219

习题.....	220
第十章 流动体系反应动力学	222
第一节 概述.....	222
一、流动体系反应的基本特征.....	222
二、流动体系恒压反应.....	222
三、流动体系的几个基本概念.....	223
第二节 流动体系中的化学反应.....	224
一、流动体系化学反应的一般原理.....	224
二、流动体系中的均相反应.....	226
三、流动体系中的复相反应.....	227
四、理想混合的流动体系反应.....	230
第三节 流动体系宏观动力学.....	231
一、流动体系中的扩散作用.....	231
二、外扩散区的简单反应.....	232
三、扩散区反应的一般判断.....	233
四、外扩散区的复杂反应.....	234
五、内扩散区动力学.....	234
习题.....	237
参考书目	238

第一章 绪 论

一、化学反应动力学的研究对象和任务

化学反应动力学是物理化学的重要组成部分。随着科学技术的不断发展,人们对化学反应动力学的认识日益深化,化学反应动力学的内容得到明显的加强和扩展。至今,化学反应动力学已成为物理化学中更高层次的独立分支学科。

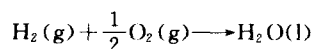
一般来说,化学反应动力学的研究对象包括以下三个方面:化学反应进行的条件(温度、压力、浓度及介质等)对化学反应过程速率的影响;化学反应的历程(又称机理);物质的结构与化学反应能力之间的关系。面对上述几个方面,化学反应动力学最终要回答如下问题:化学反应的内因(反应物的结构和状态等)与外因(催化剂、辐射及反应器等)的存在与否对化学反应的速率及过程是如何影响的;揭示化学反应过程的宏观与微观机理;建立总包反应和基元反应的定量理论等,以上几点是化学反应动力学的基本任务。

在对化学反应进行动力学研究时,总是从动态的观点出发,由宏观的、唯象的研究进而到微观的分子水平的研究,因而将化学反应动力学区分为宏观动力学和微观动力学两个领域,但二者并非互不相关,而是相辅相成的。

二、化学反应动力学与化学反应热力学的关系

化学反应动力学与化学反应热力学是综合研究化学反应规律的两个不可缺少的重要组成部分。由于二者各自的研究任务不同,研究的侧重面不同,因而化学反应动力学与化学反应热力学既有显著的区别又互有联系。

化学反应热力学特别是平衡态热力学是从静态的角度出发研究过程的始态和终态,利用状态函数探讨化学反应从始态到终态的可能性,即变化过程的方向和限度,而不涉及变化过程所经历的途径和中间步骤。所以,化学反应热力学不考虑时间因素,不能回答反应的速率和历程。例如,在 298K 及 101.325kPa 的条件下,下述反应



其标准 Gibbs 自由能的变化值为 $\Delta_r G_m^\ominus = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据热力学第二定律,此反应发生的可能性是非常大的,而且,如果按计量比将 H_2 和 O_2 混合并达到平衡,则 H_2 和 O_2 将几乎完全消耗。但事实上,在上述条件下却观察不到 H_2 和 O_2 的任何变化。其原因是在给定的条件下反应速率太慢,不能达到热力学平衡。可见,在给定的条件下,此反应从热力学方面来看是很有利的,但从动力学的角度却是不利的。如果改变反应的条件,例如在反应混合物体系引入火花,或将体系温度加热至 800℃ 以上,则此反应可在瞬间完成。

从上述的例子可以看出,即使一个反应在热力学上是有利的,但如果在动力学上是不利的,则此反应事实上是不能实现的。因此,要开发一个新的化学过程,不仅要从热力学确认它的可能性,还要从动力学方面研究其反应速率和反应机理,二者缺一不可。从研究程序来

说, 化学反应热力学研究是第一位的, 热力学确认是不可能的反应, 也就没有必要再进行动力学研究。显然只有对热力学判定是可能的过程, 才有进行动力学研究的必要性。当然, 对于已开发的反应过程, 则主要是进行动力学研究。由此可见, 化学反应动力学研究具有重要的现实意义。

当前, 物理化学发展中一个重要的方向是非平衡态的热力学, 或称为不可逆过程的热力学, 它的产生和发展, 将在沟通化学反应动力学和化学反应热力学的理论方面发挥作用。

三、化学反应动力学的发展简史

化学反应动力学作为一门独立的学科只有一百多年的历史。其发展过程可大致划分为三个阶段: 19 世纪后半叶的宏观反应动力学阶段, 或称总反应动力学阶段; 20 世纪前半叶的宏观反应动力学向微观反应动力学过渡阶段, 或称基元反应动力学阶段; 20 世纪后半叶 (20 世纪 60 年代以后) 的微观反应动力学阶段, 或称分子反应动力学阶段。下面简要列举上述三个阶段的主要研究成果。

(一) 在宏观反应动力学阶段中的主要成就

(1) 质量作用定律的确立 远在 1850 年, Wilhelmy L F 在历史上最先研究反应速率与反应体系中的各组分浓度关系。他在研究蔗糖的水解反应时曾得到一级反应的速率方程。大约经历了 15 年左右的时间, Guldberg C M 和 Waadge P 系统地总结了前人的大量工作, 并结合他们本人的实验数据, 提出了质量作用定律, 他们指出: “化学反应的速度 (率) 和反应物的有效质量成正比。”此处的“有效质量”实际上是浓度, 由于历史上一直就这样表述, 所以保留了“质量作用定律”一词。

(2) Arrhenius 定理的提出 在质量作用定律提出以前, 就有人指出大多数反应依温度的升高而加速。Van' t Hoff J H 首先定量地研究反应速率对温度的一般性的依赖关系。他指出温度每升高 10°C , 反应速率通常增加 2~4 倍, 这种关系可用以下公式表示:

$$r_T = r(T+10)/r(T) = 2 \sim 4 \quad (1-1)$$

式中, $r(T)$ 与 $r(T+10)$ 分别代表反应温度为 T 和 $T+10$ 时的反应速率。需要指出, 式 (1-1) 的适用条件是在 T 与 $T+10$ 两个温度时反应物质的浓度是相同的, 即反应是在恒定浓度下进行的。

1889 年, 阿伦尼乌斯 (Arrhenius S) 认为反应速率随温度升高而增大, 主要不在于分子平动的平均速率增大, 而是因为活化分子数目的增多, 并提出活化能的概念, 逐步建立起著名的 Arrhenius 定理。此定理表述了在恒定浓度的过程中反应 (严格说是基元反应) 速率对反应体系所处温度的依赖关系。Arrhenius 定理通常有三种不同的数学表示式, 这里仅列出其指数式:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1-2)$$

式中, k 为反应温度为 $T\text{K}$ 时的反应速率常数; R 为摩尔气体常数; A 和 E_a 分别为由反应本性决定且与反应温度及浓度无关的常数, 其中 E_a 称为活化能, A 称为指数前因子。Arrhenius S 指出了反应体系中的普通分子必须吸收一定的能量 (活化能) 才能成为真正参与反应的活化分子的重要概念。

(二) 从宏观反应动力学向微观反应动力学过渡阶段的主要成就

(1) 反应速率理论的提出 质量作用定律的建立和 Arrhenius 定理的提出都是从宏观的、唯象的角度出发去研究化学反应过程, 这对从理论上探明反应动力学规律, 起到了基础作用。但是要更深入地研究这些规律, 仅用宏观的、经典的方法去研究显然是不够的, 还必

须从微观的角度、从分子水平上来加以分析。这样，就需要借助于分子数据及有关的微观理论来进行深入的、本质的研究。

在 20 世纪初期出现了化学反应的简单碰撞理论，这是第一个反应速率理论的模型。此理论认为要发生反应，首先反应物分子必须互相接近，然后发生碰撞。但是，依据分子碰撞的观点来计算反应速率时，必须能计算分子的碰撞频率和活化分子的分率。然而由于简单碰撞理论过于简化，无法圆满地解决这些问题。

到 20 世纪 30 年代，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），然后活化络合物分解形成产物。

(2) 链反应的发现 在这一时期中，对化学反应动力学的发展具有巨大意义的一个成就是发现了链反应。链反应的设想是在 1913 年由 Bodenstein M 研究氯化氢的光化合时提出的。此后前苏联的 Semenov 和英国的 Hinshelwood 两人用不同的实验同时发现了燃烧的“界限”现象，以后又陆续证实多种燃烧反应都具有链反应的历程。此外，有机物的分解、烯烃的聚合等热反应及光化学反应也都具有链反应的特征。由此，证明了链反应在化学反应动力学上具有普遍意义。为表彰 Semenov 学派和 Hinshelwood 学派对链反应研究所做的突出贡献，1956 年他们同时获得了诺贝尔化学奖。

(三) 微观反应动力学阶段的主要成就

(1) 快速反应的研究 由于链反应的发现，反应历程中反应能力强、寿命短的自由基的存在，迫切要求开发测定和分析自由基的新方法，建立研究快速反应的新领域。有关这方面的主要成就如下。

① 开始于 20 世纪 30 年代的用光谱法和质量法来检测 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{CH}_3$ 等自由基。

② 20 世纪 50 年代出现的示波管法研究气相高温快速反应。

③ Eigen 学派建立的研究液相快速反应动力学的弛豫法（温度、压力跳跃法，离子场效应法等），已能测定反应速率 $k \approx 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 程度的常温液相反应。

④ 用闪光光解技术发现寿命特别短的自由基。到 20 世纪 80 年代，闪光光解技术的时间分辨率已提高到纳秒 (10^{-9} s) 和皮秒 (10^{-12} s) 的水平，从而可直接观测化学反应的最基本的动态历程。

(2) 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，从而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。从 20 世纪 70 年代开始，又借助于激光技术使研究深入到量子态-态反应的层次，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。

综观以上的简要介绍可见，没有近代电子工业技术的兴起和发展，没有量子力学和统计力学理论的发展，化学反应动力学不会取得这样显著的成就。当然，时至今日，还不能说化学反应动力学的所有任务都已完成，还有许多有待解决的新问题。例如，对各式各样的化学反应动力学现象尚有待于做出令人满意的定量解释，从物质的内部结构即从分子、原子水平了解物质的反应能力等还需要进行深入的研究。

第二章 化学反应动力学基础

第一节 基本名词和术语

一、反应体系

在进行动力学研究时，首先要明确研究对象（即反应体系）的性质和特点。动力学中所谓的反应体系通常是指包括反应器在内的反应器中的所有物质（反应物、产物、废物等）。随反应体系的性质、特点的不同，而将反应体系依不同的分类方法来命名。

（一）按反应装置和反应过程特点分类

（1）封闭反应体系 封闭反应体系是指反应是在密闭的容器内进行的体系，故又可称为固定反应体系。在反应过程中既不添加作用物也不取走反应产物。在封闭反应体系中，物质在反应器中的分布是均匀的，欲测的物理量（如浓度）不随空间位置而变化，但却随时间而改变。

（2）开放反应体系 开放反应体系又称流动反应体系，在此体系中反应过程有物质的交换，即不断地补充作用物和取走反应产物。体系中某一物理量是随空间位置而改变的，但流路中某一位置处的物理量却不随时间而变化。

在动力学研究中，采用封闭体系还是采用开放体系，需根据所要解决的问题来选定，因为不同体系所用研究方法和测试手段都是不同的。

（二）按参加反应物质的状态分类

（1）均相反应体系 均相反应体系又称单相反应体系，通常是指在惰性反应器中的气相反应或液相反应。由于均相反应体系的研究历史较长，有关理论也相对比较成熟，故在理论介绍中常占首位。

（2）复相反应体系 复相反应体系又称多相反应体系，这是在实际应用中常见的反应体系，例如气液复相体系、气固复相体系等，而后者又多与催化作用相关联。

复相反应体系与均相反应体系在动力学研究中有时不能截然分开。例如，在均相反应体系中，由于传质、传热等过程不能瞬间完成，而使体系中物质的分布不是完全均匀的。

（三）按进行反应时体系所处的条件分类

按进行反应时体系所处条件的不同，可区分为恒温体系与非恒温体系、恒压体系与非恒压体系等。

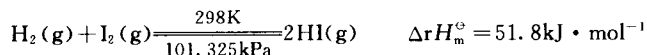
二、化学计量方程

在化学学科中，根据不同的目的和要求，化学计量方程一般可分为三类。

（1）一般化学反应方程式 一般化学反应方程式只反映物质的转换关系，更严格一点则要求服从质量守恒定律。例如： $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ ，有时甚至都不要求配平。

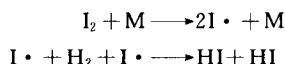
（2）热力学反应方程式 在热力学中，对化学反应方程式既要求服从质量守恒定律，又要求满足能量守恒的原则，这是由热力学的任务所决定的。热力学反应方程式必须表明什么

物质转换成什么物质，多少物质转换成多少物质，而且要指明什么状态的物质转换成什么状态的物质，且要注明能量的得失关系及进行反应时的外界条件。例如：



这就是热力学反应方程式。

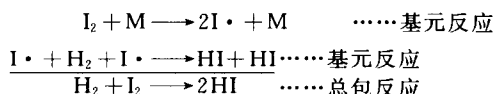
(3) 动力学反应方程式 动力学化学计量方程，除要满足质量守恒定律外，尤其强调必须按实际反应步骤、反应机理来书写，不能随意增减反应方程式中的计量系数。如此，气相合成碘化氢的动力学反应方程式应书写为：



式中，M 代表体系中的其他惰性物质；I· 则代表自由的原子碘，I· 中黑点代表未成对的价电子。

三、化学反应的动力学分类

(1) 基元反应和总包反应 这是从宏观角度对反应进行动力学研究时所用的两个概念。在气相合成碘化氢的两步反应中，每一步反应都是一个基元反应，而这两个基元反应的加合则构成一个总包反应或总反应，可表示如下：



可见，基元反应是反应物分子（或离子、原子、自由基等）直接作用而生成新产物的反应步骤。

(2) 简单反应和复杂反应 在化学动力学中常将反应区分为简单反应和复杂反应两类。一个反应是简单反应还是复杂反应，并不能从化学计量方程辨别出来，而是要用实验来认证的。

所谓简单反应是指由一种基元反应构成的总包反应，因此，简单反应的书写形式是与基元反应的反应方程相一致的。而复杂反应则是指由两种或两种以上的基元反应加合而成的总包反应。

(3) 基元化学物理反应 以上介绍的两种化学反应动力学的类别，都是从宏观的角度出发的，它不追究其反应动力学的由来，而仅仅去唯象地进行探讨。在化学反应动力学的理论中，还有一种在分子水平和量子状态上对化学反应进行微观研究的部分，这称为基元化学物理反应。通俗地说，基元化学物理反应是指微观上由粒子（分子、原子、离子或原子团）相互作用一步完成的反应。原则上，对基元化学物理反应应该用量子理论进行处理。

基元反应与基元化学物理反应二者的关系是前者是由微观上许多同种类的后集合并成的，前者是后者统计平均的结果，因此，基元反应的动力学性质应该用统计力学理论进行研究和处理。

四、化学反应速率

化学反应速率就是指化学反应的快慢。快慢这种概念，不是科学的定量概念，因此需要给予明确的严谨的定义。由于反应速率可用不同的量来表示、来定义，为此，这里先介绍一个新的术语——反应进展度（简称反应进度）。

(一) 反应进展度

设有如下一个简单反应或基元反应：



式中, $\alpha_i (i=1,2,3,\dots)$ 和 $\beta_j (j=1,2,3,\dots)$ 分别为反应物 A_i 和产物 B_j 的化学计量方程的系数。它等于每一个基元化学物理反应中某一组元 A_i 反应了的化学粒子数和某一组元 B_j 所产生的化学粒子数。若反应开始时组元 A_i 和 B_j 的粒子数分别为 $N_{A_i}^0$ 和 $N_{B_j}^0$, 而在反应进行至 t 时刻, 上述反应已进行了多次。由于每次反应都消耗 α_i 个 A_i 粒子, 同时产生 β_j 个 B_j 粒子, 在经过 t 时间, 反应进行 ξ 次后, A_i 和 B_j 的粒子数分别应为:

$$N_{A_i} = N_{A_i}^0 - \alpha_i \xi \quad (i=1,2,3,\dots) \quad (2-2a)$$

$$N_{B_j} = N_{B_j}^0 + \beta_j \xi \quad (j=1,2,3,\dots) \quad (2-2b)$$

式中, ξ 称为反应进度。反应进度这个概念最早是出现在不可逆过程热力学学科中, 在那里一般是用摩尔为单位 [以 N_0 (阿伏加德罗 Avogadro 常数) 次基元化学物理反应为 1mol 反应]。如此, 这样引入的 ξ 是有极其明确含义的, 它代表如式 (2-1) 进行的基元化学物理反应的次数。

(二) 化学反应速率的定义

(1) 用反应进度定义反应速率 对于式 (2-1) 的简单反应, 若用反应进度来定义其反应速率, 则为:

$$r = \frac{1}{V} \times \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \dot{\xi} \quad (2-3)$$

式中, V 为反应体系的总体积; 后面的恒等式表示的是用物理量 (如 ξ) 上加一点来表示该物理量对时间求导, 以后将常用这一表达方式。式 (2-3) 表明一个反应的速率是指单位体积中该反应的进度随时间的变化率, 或理解为单位体积中, 每单位 (无限小) 时间内进行的基元化学物理反应的数目。

根据式 (2-2) 和式 (2-3) 即可得出针对式 (2-1) 中 A_i 及 B_j 的反应速率, 分别为:

$$r_{A_i} = \frac{1}{V} \dot{N}_{A_i} = -\frac{\alpha_i}{V} \dot{\xi} = -\alpha_i r \quad (2-4a)$$

$$r_{B_j} = \frac{1}{V} \dot{N}_{B_j} = +\frac{\beta_j}{V} \dot{\xi} = \beta_j r \quad (2-4b)$$

这样, 就把反应的反应速率和组元的反应速率区分开来, 且利用式 (2-4) 容易地得出它们之间的关系:

$$r : r_{A_i} : r_{B_j} = 1 : (-\alpha_i) : (+\beta_j) \quad (2-5)$$

用式 (2-5) 可以从某一组元的反应速率求出反应的和和其他组元的反应速率。

虽然以上讨论的反应速率的定义式都是针对简单反应而得出的, 但对于复杂反应的反应速率, 这些关系式仍然可以适用, 只不过需要在应用时考虑具体的条件和意义上的一些差别。例如, 如果所研究的复杂反应没有稳定中间物存在, 反应速率则可以用式 (2-3) 和式 (2-4) 表达。不过在这里 ξ 只有在不可逆过程热力学中所提出的唯象的意义。

若复杂反应中存在稳定的中间物时, 一般就不能用一个化学计量方程来表示总包反应。对于存在稳定中间物的复杂反应, 只能对各组元或组成该总包反应的各个基元反应分别讨论其反应速率。

(2) 用浓度的变化量定义反应速率 采用粒子单位来定义反应速率虽然比较直观, 但使用起来并不方便, 在一般的动力学研究中常用的是摩尔单位。此时, 对于定容反应来说, 因为 V 为定值不随时间而变, 因而可将 V 移入反应速率定义式的微分号内, 即得:

$$r = \frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = \dot{\xi} \quad (2-6a)$$

$$r_{A_i} = \frac{d(N_{A_i}/V)}{dt} = \frac{da_i}{dt} = \dot{a}_i \quad (2-6b)$$

$$r_{B_j} = \frac{d(N_{B_j}/V)}{dt} = \frac{db_j}{dt} = \dot{b}_j \quad (2-6c)$$

式中, ξ 、 a_i 、 b_j 分别代表单位体积中的摩尔进展度、反应物 A_i 与产物 B_j 的摩尔浓度。如果 ξ 等于 1, 即代表在单位体积中进行 N_0 个基元化学物理反应。在以后的讨论中对于任意组元 (如 A), 其摩尔浓度一般用 c_A 来表示。还要说明一点, 根据上述的反应速率定义, 反应的反应速率总是正值, 而组元的反应速率并非总是正值。

在定容下, 用体积摩尔浓度表示的反应速率, 对液相反应、气相反应都能适用。对气相反应还可以用分压的变化表示速率。

五、反应速率方程和反应动力学方程

(一) 反应速率方程

在恒温体系中, 反应速率可以表示成反应体系中各组元浓度的某种函数关系式, 这种关系式称为反应速率方程。例如: 反应 (2-1) 可以一般性地表示为:

$$r = f(c_{A_i}, c_{B_j}, \dots) \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots)$$

也可以用组元反应速率来表示:

$$r_{A_i} = f'(c_{A_i}, c_{B_j}, \dots)$$

$$r_{B_j} = f''(c_{A_i}, c_{B_j}, \dots)$$

反应速率方程的形式可能非常简单, 也有的极其复杂。例如, 反应 $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ 的速率方程为:

$$r_{HI} = \dot{c}_{HI} = 2r = kc_{H_2}c_{I_2} \quad (2-7)$$

而 $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$ 的溴化氢合成反应, 其速率方程则很复杂, 为:

$$r_{HBr} = \dot{c}_{HBr} = 2r = \frac{kc_{H_2}c_{Br_2}^{1/2}}{1 + \frac{c_{HBr}}{10c_{Br_2}}} \quad (2-8)$$

(二) 反应动力学方程

在动力学的研究中, 实验直接测得的数据并非反应速率本身, 而往往是测出在不同时间各组元的浓度。为此, 常需要求得各组元浓度和反应时间之间的函数关系。这种函数关系称为反应动力学方程。它可以通过对反应速率方程 (组) 的积分运算而得出。反应动力学方程的一般式可表示成:

$$c_{A_i} = f(t)$$

$$c_{B_j} = f(t)$$

例如, 利用定容下五氧化二氮的分解速率方程:

$$r = -r_{N_2O_5} = -\dot{c}_{N_2O_5} = kc_{N_2O_5}$$

求出其动力学方程为:

$$kt = \ln[c_{N_2O_5}(0)/c_{N_2O_5}]$$

式中, $c_{N_2O_5}$ 与 $c_{N_2O_5}(0)$ 分别为 t 时刻与反应初始时刻五氧化二氮的浓度。

在动力学的理论研究中, 还往往使用图解的方式直观地表示出反应速率或组元浓度随时