

医用基础化学

(上册)

白求恩医科大学

1981年8月

目 录

第一章 化学反应速度和化学平衡	1
第一节 化学反应速度	1
一、化学反应速度的表示	1
二、化学反应速度理论	3
第二节 反应速度和浓度的关系	6
一、质量作用定律	6
二、反应分子数和反应级数	7
三、一级反应	9
四、二级反应	11
五、零级反应	14
六、反应级数的测定	16
第三节 反应速度和温度的关系	16
一、范特霍夫规则	17
二、阿累尼乌斯公式	17
第四节 催化剂对反应速度的影响	19
一、催化作用的特点	19
二、催化作用的理论	20
第五节 化学平衡	23
一、化学反应的可逆性	23
二、化学平衡	23
第六节 化学平衡的移动	27
一、浓度对化学平衡的影响	27
二、压力对化学平衡的影响	27
三、温度对化学平衡的影响	27
四、吕·查德里原理	30
第二章 溶 液	33
第一节 溶液的一般概念	33
一、分散系	33
二、溶解度	34
三、气体在液体中的溶解	34
四、液体对液体的溶解	36
第二节 溶液的浓度	38
一、浓度表示法	38

二、医药学上常用的浓度单位	40
三、浓度的换算	41
四、浓液的稀释与混合	42
第三节 稀溶液的性质	43
一、溶液的蒸气压下降	43
二、溶液的沸点升高	46
三、溶液的冰点下降	47
四、溶液的渗透压	48
五、稀溶液定律	54
第三章 电解质溶液	58
第一节 弱电解质溶液	58
一、电离平衡	58
二、电离度	59
三、稀释定律	61
第二节 强电解质溶液	62
一、强电解质溶液的离子互吸学说	62
二、离子活度和活度系数	63
三、离子强度和活度系数	64
四、电解质在机体中的意义	65
第三节 同离子效应和盐效应	65
一、同离子效应	65
二、盐效应	66
第四节 溶度积原理	67
一、沉淀反应中的多相平衡	67
二、难溶电解质的溶度积	67
三、沉淀的生成和溶解与溶度积的关系	68
四、溶解度和溶度积的互相换算	70
第五节 酸硷概念	72
一、酸硷质子学说	72
二、路易斯的电子学说	74
第四章 缓冲溶液	77
第一节 缓冲溶液的组成及作用机制	77
一、缓冲溶液的概念与组成	77
二、缓冲溶液的作用机制	77
第二节 缓冲溶液的 pH 值	79
一、弱酸及其对应盐所组成的缓冲溶液的 pH 值	79
二、弱碱及其对应盐所组成的缓冲溶液的 pH 值	80
三、酸碱质子学说对缓冲溶液的说明及 pH 值公式推导	81
四、缓冲溶液 pH 值的计算	84

第三节 缓冲容量	86
一、缓冲容量的概念	86
二、影响缓冲容量的条件	87
第四节 缓冲溶液的配制	88
第五节 缓冲溶液在医学上的意义	91
一、碳酸氢盐缓冲系	91
二、缓冲系在调节血浆 pH 值中的作用	93
第五章 原子结构	96
第一节 氢原子光谱与波尔学说	96
第二节 核外电子的运动状态	98
一、微观粒子运动的二象性	98
二、原子轨道和电子云	99
三、量子数的概念	101
第三节 核外电子的排布	103
一、核外电子排布规律	103
二、各元素原子的电子层结构	105
第四节 元素的性质和原子结构关系	110
一、原子半径	110
二、金属性与非金属性	111
三、电离能	112
四、电子亲和能	113
五、电负性	114
第六章 分子结构	116
第一节 离子键	116
一、离子和离子的性质	116
二、离子键理论	119
三、离子键的性质	120
四、离子晶体的晶格能	120
第二节 共价键	121
一、价键理论	122
二、分子轨道理论	128
三、键参数	134
第三节 极性分子和非极性分子	138
一、双原子分子的极性判断	138
二、多原分子的极性判断	139
第四节 金属键	139
第五节 分子间作用力及氢键	140
一、取向力	140
二、诱导力	140

三、色散力	141
四、氢键	141
第七章 络合物	146
第一节 络合物的基本概念	146
一、络合物的定义	146
二、络合物的组成	147
三、络合物的分类	149
四、络合物的命名	150
第二节 络合物的化学键理论	151
第三节 络合物在溶液中的稳定性	154
一、稳定常数	154
二、逐级稳定常数	156
三、稳定常数的应用	157
第四节 螯合物	158
第五节 络合物与医药的关系	159
第八章 化学热力学基础	162
第一节 绪言	162
一、热力学研究的对象和方法	162
二、基本概念和术语	163
第二节 热力学第一定律和热化学	166
一、第一定律的基本内容	166
二、焓(H) 状态函数	167
三、理想气体的内能变化和焓变化	168
四、化学反应的热效应及其规律	169
五、生成热和燃烧热	173
六、用键能估算反应热效应	177
第三节 热力学第二定律	178
一、不可逆过程和可逆过程	178
二、第二定律的基本内容	182
三、熵的意义及其性质	183
第四节 自由能	186
一、自由能的概念	186
二、自由能判据	187
三、吉布斯——赫姆霍兹公式	188
四、理想气体反应的平衡常数与自由能变化	191
第九章 氧化还原反应与电极电位	201
第一节 氧化还原反应	201
一、氧化还原概念的演变	201
二、氧化剂与还原剂	202

第二节 原电池	204
第三节 电极电位和电动势	206
一、电极电位的形成	206
二、液接电位	207
三、电极电位和电池电动势的关系	208
第四节 标准电极电位	209
一、标准氢电极	209
二、常用参比电极	211
第五节 电池电动势和电极电位的计算	215
一、可逆电池的电动势	215
二、电极电位的计算式	216
第六节 溶液 pH 值的电位测定法	223
一、以氢电极为指示电极测定溶液的 pH 值	223
二、以醌氢醌电极为指示电极测定溶液的 pH 值	224
三、以玻璃电极为指示电极测定溶液的 pH 值	225
第七节 离子选择电极	228
第十章 胶 体	232
第一节 胶体的基本概念	232
一、胶体概念的形成和发展	232
二、胶体的分类	233
第二节 溶胶的制备和净化	234
一、溶胶的制备	234
二、溶胶的净化	236
第三节 溶胶的光学性质和运动性质	237
一、溶胶的光学性质	237
二、溶胶的运动性质	239
第四节 溶胶的电学性质和胶粒结构	241
一、溶胶的电学性质	241
二、胶粒的结构	244
第五节 溶胶的稳定性和聚沉	245
一、溶胶的稳定性	245
二、溶胶的聚沉	246
第六节 大分子溶液与溶胶的比较	248
第七节 大分子溶液的粘度和分散性质	249
一、大分子溶液的粘度	249
二、大分子溶液的光学性质	249
三、大分子溶液的运动性质	250
第八节 大分子溶液的电学性质	251
第九节 大分子溶液的稳定性和沉淀	252

一、大分子溶液的稳定性	252
二、大分子溶液的沉淀	253
第十节 大分子溶液对溶胶的保护作用	254
第十一节 聚集胶体(缔合溶胶)	255
一、缔合溶胶的形成	256
二、缔合溶胶的性质	257
第十二节 凝 胶	257
一、凝胶的形成和结构	257
二、影响凝胶作用的因素	258
三、凝胶的性质	259
第十三节 膜平衡和膜电位	260
一、膜平衡	260
二、膜水解	262
三、膜电位	263
第十一章 容量分析	265
第一节 容量分析概述	265
一、容量分析方法和特点	265
二、容量分析的计算方法	266
三、容量分析的操作程序	267
四、定量分析的误差	269
五、分析结果的准确度和精密度	269
第二节 酸碱滴定法	270
一、酸碱中和法的基本原理	270
二、酸碱指示剂	270
三、滴定曲线及指示剂的选择	273
四、酸碱滴定的实验过程	280
五、酸碱滴定的实例	280
第三节 络合滴定法	281
一、络合滴定的概述	281
二、EDTA 的性质及其络合特点	282
三、金属指示剂	285
四、络合滴定的实验过程	286
五、络合滴定的实例	287
第四节 氧化还原滴定法	288
一、概 述	288
二、高锰酸钾法	289
三、碘量法	290
附 录	296
一、在20℃时强酸溶液的比重	296

二、在20℃时常用碱溶液的比重.....	297
三、在20℃时酒精溶液的比重.....	298
四、溶解度表.....	299
五、弱电解质的电离常数(25℃)	300
六、希腊字母表.....	301
七、度量衡单位表.....	302
八、四位对数表.....	305
九、元素周期表.....	307

第一章 化学反应速度和化学平衡

化学反应涉及两方面的基本问题。一方面是反应进行的可能性、方向和限度，另一方面是反应进行的速度和反应机理。前者是化学平衡 (Chemical equilibrium) 要解决的问题，它属于热力学研究的范围，而后者则为化学反应速度 (Reaction rate) 问题，这是化学动力研究的内容。关于这两方面问题的讨论，不但有助于本门课程的学习，还对掌握其它医学基础理论，认识人体内的生理、生化反应和药物在体内的吸收、排除等变化都有着重大的理论和实践意义。

第一节 化学反应速度

各种化学反应，可能以完全不同的速度进行着。例如酸碱中和反应，爆炸反应几乎都是瞬间完成的。而有机物间的反应，地壳中进行着的反应则可长达数分钟，数小时甚至亿万年。不仅是不同的反应的速度相差很大，而且即使是同一反应，在不同条件下进行的速度也可具有很大的差别。显然，在实际应用某一反应时，常常须要改变条件来控制反应。例如很多药物制剂常因水解氧化经久而失效，就要改变条件使水解氧化的速度降低，以提高制剂质量，延长药物有效期。再如生物体内各种代谢反应中起重大作用的蛋白质—酶，就是调解反应速度的催化剂。所以，测定反应速度，了解各种因素对反应速度影响的规律，对于一个医学工作者来说是非常重要的。

一、化学反应速度的表示

化学反应速度通常用单位时间内反应物质浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。浓度采用摩尔/升，时间则根据反应的快慢可用秒、分或小时来表示。

实际上，大部分化学反应都不是等速进行的，它随着时间而不断地改变。一般的说，总是开始最快，越过越慢。若以 C_1 代表 t_1 时的反应物的浓度， C_2 代表在 t_2 时的反应物的浓度，则

$$\bar{V} = - \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

式中 $\bar{V}$ 表示在一定时间内的平均速度。因为反应过程中反应物浓度总是随着时间的增加而减少，所以式前冠以负号，才能使 $\bar{V}$ 为正值。如果用单位时间内生成物浓度的增加来表示，这时分数前面就不要加负号了。

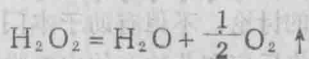
平均速度只能近似地说明反应的快慢，但不能说明反应在某一瞬间进行的瞬时速度，只有瞬时速度才代表化学反应的真正速度，要想求得真正速度，须将所取的时间缩短。前半小时的速度可以和后半小时的相差很多，但是前半秒钟的速度和后半秒钟的就相差很少了。假若

将时间再缩短，则相差得一定就更少。因此在极短的时间内我们可以说反应的速度没有改变。若将所取的时间 Δt 缩至极短，则根据微分原理

$$V = - \frac{dc}{dt}$$

这就是真正的反应速度。 V 代表在极短时间 dt 内减少了 dc 摩尔/升的反应物。

对同一反应，其速度可选用任一物质浓度的变化来表示，但所得数值可能是不同的。因此标明反应速度是采取哪一种物质浓度的变化来表示是非常必要的。例如，过氧化氢的分解反应



如果 H_2O_2 原来的浓度为 $0.1M$ ，经过一小时后， H_2O_2 浓度变为 $0.04M$ ，在这一小时内 H_2O_2 的浓度减少了 $0.06M$ ，也就是已有 0.06 摩尔的 H_2O_2 分解为 H_2O 。同时放出 0.03 摩尔氧气，如以每分钟反应物浓度的减少来表示反应速度，则

$$\bar{V} = - \frac{[0.04] - [0.1]}{60} = 0.001 \text{ 摩尔/升} \cdot \text{分}$$

如以每分钟生成物氧气浓度的增加来表示这个反应的平均速度，则

$$\bar{V} = \frac{[0.03] - [0]}{60} = 0.0005 \text{ 摩尔/升} \cdot \text{分}$$

上述反应如以微分式表示瞬时速度应为

$$V = - \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

或

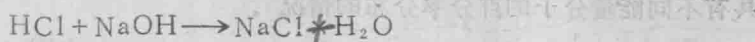
$$V = \frac{d[O_2]}{dt}$$

采用那种物质的浓度变化来表示反应速度，可以任意选择，一般是根据实验测定的方便而定。

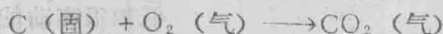
太快太慢的反应，其反应速度都不易测定，有机化学反应一般比较慢，容易进行实验测定。反应速度的实验测量，实质就是测定不同时刻反应物或生成物的浓度变化。对于某一具体的化学反应，实验方法可以用化学方法，例如用容量分析法来直接测定反应物或生成物的浓度；也可以用物理的方法来测定反应混合物的某些与特定反应物或生成物浓度有关的物理量，如旋光度、电导、电动势等。随着某反应物或生成物浓度的改变，这些物理量也会有相应的改变，这样就可以利用这些物理量随时间的改变来衡量反应速度。

化学反应可以根据它们反应物之间是否有界面存在而分为均相反应 (homogeneous reaction) 和多相反应 (heterogeneous reaction)。相是一体系的任何均匀部分 (即物理性质和化学性质相同)。相与相之间有分界面。如一个大的固体冰块，虽然打碎成许多小块，它们还是只有一个相。如有未溶完的糖 (不管多少粒)，共为两相，如还有未溶完的食盐，则共有三相。

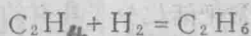
凡是气体混合物或均匀溶液中发生的反应都是均相反应如



如果反应物形成两个或多个相，反应只在各相的界面上进行，这类反应就是多相反应如



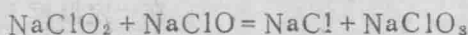
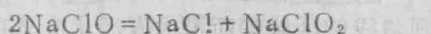
化学反应进行的情况有的比较简单，有的比较复杂，所以化学反应又分有简单反应 (Simple reaction) 和复杂反应 (Complex reaction)。例如：



已经证明是一步完成的简单反应（也叫基元反应）。实际上很多反应是由若干个简单的反应组成的复杂反应。例如：



是由下面二个简单反应分步进行的。



本章主要讨论简单均相反应的反应速度。

二、化学反应速度理论

大家知道各种化学反应，在相同的外界条件下，由于物质的本性不同，其速度相差很大。但是，同一反应当外界条件改变时，反应速度也会发生变化，影响化学反应的外界因素主要有反应物的浓度、温度及催化剂的存在等。

为了能动地控制化学反应的速度，必须深入研究各种因素对化学反应的影响。下面先讨论与化学反应速度有关的一些根本问题。

(一) 有效碰撞理论

根据对一些简单气体反应的研究，并以气体分子运动论为基础，人们提出了化学反应的有效碰撞理论。

有效碰撞理论认为，在两个或多个分子（或离子）能够发生反应之前，它们必须彼此互相碰撞，但并不是每一次碰撞都能发生反应。根据计算，在室温和一大气压下的气体，每个分子每秒发生的碰撞数近百亿次。倘若一经碰撞就会发生反应，那么，一切气体的反应不但能在瞬间完成，而且反应速度也应该很接近。但事实告诉我们，气体反应有快有慢，而且速度相差很大。为了说明这个现象，有效理论指出：在气体反应中，反应物分子不断发生碰撞，在千万次碰撞中，大多数碰撞并不发生反应，只有少数的分子碰撞才能发生反应。这种能够发生反应的碰撞称为有效碰撞 (Effective collision)。

能产生有效碰撞的分子和普通分子（碰撞而不发生反应的分子）有什么不同呢？是由于

这些分子比普通分子具有更高的能量。如果在一定温度下，将具有一定能量的气体分子的数目对能量作图，得到等温下的能量分布曲线（图 1—1）。能量分布曲线说明一定温度下，具有不同能量分子的百分率分布的情况。

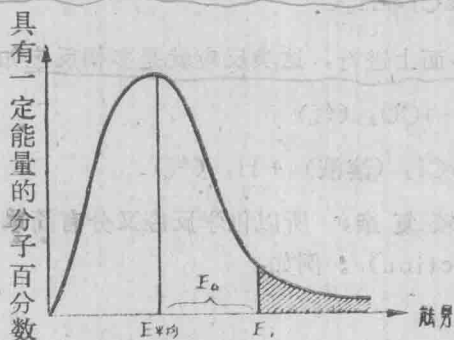


图 1—1 分子的能量分布曲线

由图 1—1 可以看出，一定温度下，分子可以有不同的能量。但是具有很低和很高动能的分子数都很少。具有平均动能 $E_{\text{平均}}$ 的分子数则相当多。只有极少数能量比平均能量高得多的分子，它们的碰撞才是有效碰撞。能发生有效碰撞的分子称为活化分子 (Activated molecule)。通常把活化分子具有的最低能量与平均能量的差值叫做反应的活化能 (Activation Energy) 图 1—1 中 E_1 表示活化分子

具有的最低能量（即能发生化学反应的临界能量）。活化能用 E_a 表示，则

$$E_a = E_1 - E_{\text{平均}}$$

化学反应速度主要取决于单位时间内有效碰撞的次数，而有效碰撞次数又与反应的活化能密切相关。图 1—1 中画斜线的区域的面积代表活化分子在所有分子中所占的百分数。

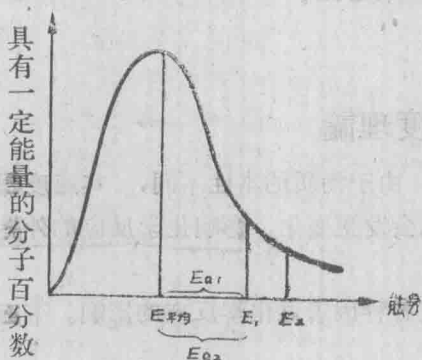


图 1—2 活化分子百分数与活化能的关系

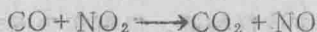
在一定温度下，反应的活化能越大，例如 $E_{a2} > E_{a1}$ ，活化分子所占的比例越小（图 1—2 中活化分子所占面积越小），于是单位时间内有效碰撞的次数越少，反应进行得越慢。反之，活化能越小，活化分子所占比例越大，单位时间内有效碰撞越多，反应进行得越快。以上就是有效碰撞理论的简要内容。

（二）过渡状态理论简介

过渡状态理论是碰撞理论的进一步发展，它从分子内部原子的重新组合角度，揭示了活化能的物理意义。

过渡状态理论认为，化学反应并不是通过反应物分子的简单碰撞而完成的。在反应物分子生成产物的过程中，必须经过一种不稳定的中间过渡状态。

以下面的反应为例



当高能量的 CO 与 NO_2 分子按一定的方向相碰撞时，才能破坏原有的 N—O 键，以生成新的 C—O 键，这样的碰撞才是能发生化学反应的有效碰撞（图 1—3）当两个分子碰撞前的能量越大，碰撞就越剧烈，分子可以在碰撞中取得足够的能量（分子的动能可以转化为分子的内能）从而改组反应物分子的化学键。

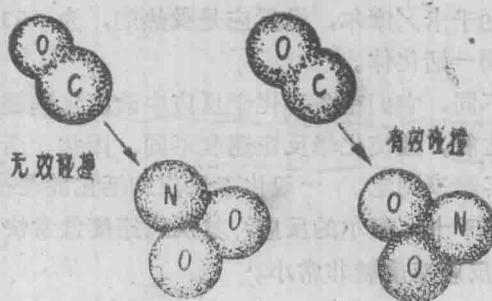
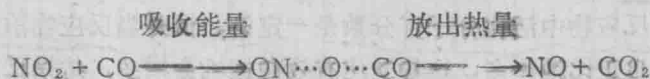


图 1-3 有效碰撞与无效碰撞

当反应物分子在碰撞中取得了足够的能量以后，就形成了一个称为活化体（或称为活性络合物）的过渡状态。在活化体中，需要破的键已经削弱，而需要立的键正在形成。活化体的寿命非常短促，一经生成，就会很快向生成物分子转化。

由稳定的反应物分子过渡到活化体的过程叫做活化过程。活化过程中所吸收的能量就是活化能，因此，活化能是反应物分子的平均能量与活化体间的能量差。



$$E_a = E_k - \bar{E}$$

图 1-4 中A点表示 $\text{NO}_2 + \text{CO}$ 系统的平均能量，在这个条件下， NO_2 和 CO 分子互相碰撞时并不发生反应。只有当 NO_2 和 CO 分子的平均能量在B处（或高于B）时碰撞才能形成活化体 $\text{ON}\cdots\text{O}\cdots\text{CO}$ ，而后发生反应。C是反应产物 $\text{NO} + \text{CO}_2$ 系统的平均能量。由图可见， E_{a1} 是正反应的活化能； E_{a2} 是逆反应的活化能。 ΔH 是化学反应的热效应。正反应吸收的活化能小于反应时放出的能量，所以总的结果是放热反应。逆反应则是吸热反应，因为它吸收的活化能大于反应放出的能量。正反应的活化能减去逆反应的活化能等于该反应的热效应。

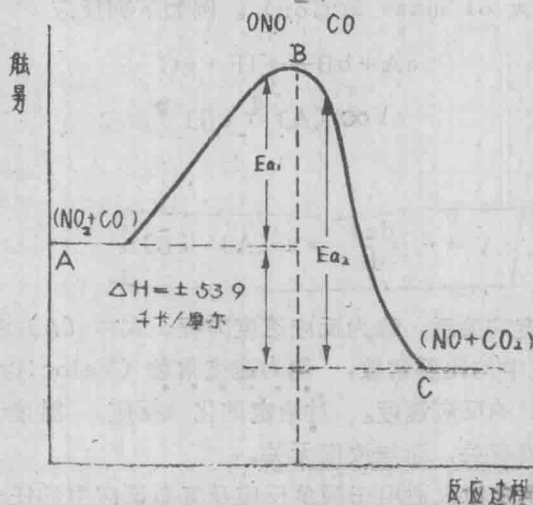


图 1-4 反应过程中能量示意图

$$\Delta H = E_{a1} - E_{a2}$$

正反应是放热的，为-53.9千卡/摩尔，逆反应是吸热的，为+53.9千卡/摩尔。正逆反应进行过程中，都一定经过同一活化体。

不同的物质化学键能不同，它们在各种化学反应中改组化学键所需的能量不同，因而不同化学反应具有不同的活化能，致使化学反应速度不同。因此，活化能是决定反应速度的内在因素。活化能可以通过实验来测定。一般化学反应的活化能是在60千卡/摩尔~250千卡/摩尔之间。活化能小于40千卡/摩尔的反应，其反应速度常常快到不易测定。活化能大于400千卡/摩尔的反应，其反应速度就非常小。

第二节 反应速度和浓度的关系

物质在氧气中燃烧比在空气中燃烧快得多，这是因为空气中仅含20%的氧气。可见，恒温下化学反应的速度，主要决定于反应物的浓度。浓度越大，反应速度越快。为什么增大浓度会使反应速度加快？这可以用反应速度理论加以解释。

在一定温度下，反应物中活化分子百分数是一定的，但是当反应物浓度增大时，单位体积内活化分子的总数也正比地增多，这样就使有效碰撞机会增多，结果反应速度加快。对于某些气相反应，增大体系的压力，就意味着增加浓度，反应也会加快，这就是恒温下增加反应物浓度，反应速度加快的原因。

一、质量作用定律

反应速度和反应物浓度之间存在什么定量关系呢？经过长期实践，后由挪威化学家古尔堡（Guldberg）及维格（Waage）总结出一条规律：在恒温下，化学反应的速度与各反应物浓度方次的乘积成正比（反应物浓度的方次，等于反应式中各分子式前的系数）。这个规律叫做质量作用定律（Law of mass action）。例如下列反应



则

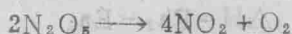
$$V \propto [A]^a [B]^b$$

写成速度方程式的微分形式可为

$$V = - \frac{dc_A}{dt} = k [A]^a [B]^b$$

上式表示了反应速度与浓度的关系，称为反应速度方程。式中[A]和[B]为在反应进行中某一瞬间的浓度。k为式中的比例常数，称为速度常数（Velocity constant）。k是各反应物浓度为单位浓度时的反应速度。对给定的化学反应，温度一定时，k值是一个常数，与反应物的本质及温度有关，而与浓度无关。

应该注意的是质量作用定律仅适用于简单反应及复杂反应中的任一基元反应，而不适用于总的反应。例如， N_2O_5 的分解反应为



根据实验这个反应的速度只和 N_2O_5 浓度的一次方成正比，而不是和它的浓度的2次方成正比，即

$$v = k [N_2O_5]$$

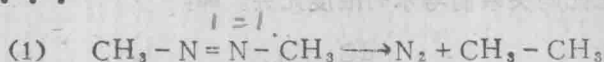
这似乎和质量作用定律矛盾，但研究结果认为，这个反应是分步进行的



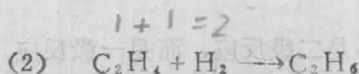
所以整个反应的速度决定于最慢的那一步，故上面反应速度与 N_2O_5 的浓度一次方成正比。如要知反应的实情，必须根据实验来确定反应进行的各个真实步骤——基元反应。而构成总反应的这些基元反应，就为反应机理或反应机构 (Reaction mechanism)。

二、反应分子数和反应级数

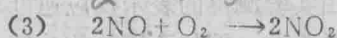
反应分子数 (Molecularity of reaction) 是指在一个基元反应中，实际参加作用的分子数目。只有一个反应物分子参加的反应叫单分子反应 (Unimolecular reaction)，由两个反应物分子参加的反应叫双分子反应 (Bimolecular reaction)，由三个反应物分子参加的反应叫三分子反应 (Trimolecular reaction)。例如



是单分子反应。



是双分子反应。



是三分子反应。在实际反应中，绝大部分都是双分子反应或单分子反应。三个分子同时参加的反应是极少的。显然反应分子只能是简单整数，不可能是分数。

按照参加反应的分子数目来分类有时很不方便，因为我们常常不知道一个反应的发生实际需要几个分子。换句话说，我们常常不知道一个反应的机理，所以最好采用一种不靠机构的分类法。用实验的方法，可以确定反应速度与浓度的关系——反应速度方程。根据实验，假若得到某反应的速度方程是反应速度与浓度的一次方成正比，则这个反应叫做一级反应 (First order reaction)。若反应速度与浓度的二次方成正比，就叫做二级反应 (Second order reaction)。若反应速度与浓度的三次方成正比，就叫做三级反应 (Third order reaction)。若反应速度与浓度的 n 次方成正比，就叫做 n 级反应。

所以化学反应的级数是根据实验测定的速度方程的形式来决定的。如果由实验测知某反应速度与反应物A, B的浓度关系是

Reaction

反应

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b + \dots$$

则 $n = a + b + \dots$ n 称为反应级数

反应级数 (Reaction order) 等于速度方程式中所表示的各个反应物浓度的指数的总和。

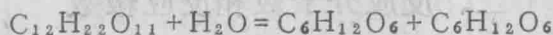
例如, 上面所提到的三个基元反应, 由实验测得反应速度与浓度的关系分别是:

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3} \quad \text{一级反应}$$

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot C_{\text{H}_2} \quad \text{二级反应}$$

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_3 \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2} \quad \text{三级反应}$$

反应级数与反应分子数常常是相同的, 但有时并不一致。有零级反应, 但不可能有零分子反应。又例如蔗糖的水解反应是



蔗 糖 葡萄糖 果 糖

这分明是一个双分子反应, 但因溶液中的水极多 (与糖比较), 所以消耗于水解作用的水分子对全部水来说是非常少的。故水的浓度可视为常数。在此情况下, 实验方法只能测量出反应速度与蔗糖浓度成正比的关系而与水的浓度无关。即:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_{\text{蔗糖}}$$

所以蔗糖水解的双分子反应并不是二级反应, 而是一级反应。

由此可见, 反应分子数与反应级数是二种完全不同的概念。前者表示实际参加反应的分子数, 说明反应的机理。后者是由实验测得的表示反应速度与浓度之间的关系。反应分子数总是整数, 而反应级数则不一定是整数。例如乙醛的热分解 ($\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$), 根据实验测得其反应速度与 CH_3CHO 的浓度的 $3/2$ 次方成正比。即

$$V = kC_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2}$$

显然, 参加反应的分子数不可能有分数, 就是说, 不可能有 $\frac{3}{2}$ 分子反应。

这些情况说明很多化学反应的机构是很复杂的。化学方程式只不过表达最初的物质经历了一连串步骤, 生成最终产物的一个总的结果和其计量关系, 而反应级数是在反应过程中取一段时间内反应物浓度的变化测量出来的。这就是说, 可能在这一连串许多步骤中仅一个或一部分步骤决定了整个反应速度。这就是反应级数不一定和用计量的化学反应式相符合的道理。实际测出的反应级数与反应式中系数的不一致, 就常常促使进一步探索反应机理。

自质量作用定律知道反应速度和反应物的浓度有关系。无论是那一级的反应, 总是浓度越大, 反应越快, 但是对于各级反应的影响却不同。这可由各级反应的速度方程表现出来。

三、一 级 反 应

不管化学反应的机理如何，凡是由实验测出，反应速度只与反应物浓度的一次方成正比的就是一级反应。

根据一级反应质量作用定律：

$$V = kC$$

一级反应速度的微分方程式为：

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

将上式积分，得下列式子：

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

换成常用对数后，成为

$$k = \frac{2.30}{t} \lg \frac{C_0}{C} \quad (1-1)$$

或写成

$$\lg C = -\frac{k}{2.30} t + \lg C_0 \quad (1-2)$$

式中 C_0 表示反应物在 $t_0 = 0$ 时的浓度，即反应物的起始浓度， C 代表时间 t 时反应物的浓度。式 (1-2) 表示一级反应中浓度与时间的关系。

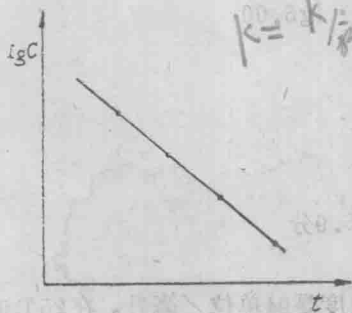


图 1-5

若以 $\lg C$ 对 t 作图 (图 1-5) 可得一直线。这是一级反应的特征。直线的斜率乘以 -2.303 就是速度常数 k 。将时间 t 及对应的浓度 C 的数据代入 (1-1) 式，也可以算出 k 。 k 是与反应物浓度无关的常数。 k 值的大小可以体现出反应速度的快慢。 k 的单位对一级反应来讲是时间⁻¹秒。如果知道 k 和 C_0 便可通过 (1-2) 式求出某一时刻的浓度 C 。

一级反应速度除了用速度常数表示外，也常用半衰期 (Half life Period) 来表