

何玉萼 袁永明 胡常伟 编著

物理化学

PHYSICAL CHEMISTRY

下册

四川大学出版社

Sichuan university press

物 理 化 学

下 册

何玉萼 袁永明 胡常伟 编著



四川 大 学 出 版 社

1998 年 · 成 都

(川) 新登字 014 号

责任编辑: 项其祥 龚 叶

封面设计: 唐利民

技术设计: 项其祥

责任校对: 夏天民 华 益

责任印制: 李 平

物 理 化 学

(下册)

何玉萼 袁永明 胡常伟 编著

四川大学出版社出版发行 (成都市望江路 29 号)

新华书店经销 郫县犀浦印刷厂印刷

787mm×1092mm 16 开本 21 印张 475 千字

1998 年 11 月第 1 版 1998 年 11 月第 1 次印刷

印数: 0001—1000 册

ISBN 7-5614-1844-2/O·118 定价: 21.00 元

编者的话

物理化学(上、下册)迄今已正式出版,本书为下册。物理化学(下册)内容及编写分工如下:第七章化学动力学基础由胡常伟编写,第八章电化学由袁永明编写,何玉萼编写第九章界面现象及界面反应动力学和第十章胶体分散体系及基本特征并任本书主编。

在本书的选材及组织上,编者遵循注重基础,兼顾学科近代发展、交叉渗透及理论联系实际的宗旨,与同类教材相比,在内容上作了适当补充与调整。如化学动力学部分,在动力学数据处理中,注意引入适用于计算机求解的数学模型和算法内容;对基元反应动力学进行了较为系统的介绍,除介绍两个速率理论外,还介绍了单分子反应理论中RRKM理论的主要内容;对溶液中进行的反应,按离子间、离子与偶极子间和偶极子间反应分类介绍其处理方法及结果;还选编了分子反应动态学理论基础,学生可通过讲座或自学,了解微观动力学的近代发展。为适应动力学领域内对界面反应的研究越来越广泛和深入的趋势,我们将一些与界面性质相关的动力学内容,如气-固催化反应,液体表面的反应和胶束催化反应等归并到第九章中,便于学生在学习了必要的化学动力学及界面性质的知识后,更容易理解和掌握这些反应的动力学规律及有关解释,同时增强学生对知识交叉渗透,相互促进发展的意识。在各章内容的阐述中,我们还始终注意介绍物理化学知识在实际领域中的应用,如金属的腐蚀与防腐蚀原理、化学电源原理及应用、塑料电镀、表面活性剂在表面改性及改变反应速率和控制反应机理方面的应用、胶体稳定性及破坏的应用等等。

为了让读者了解物理化学学科在化学以及人类自然科学发展中所起的重大作用,书后我们还选编了1901—1998年物理化学领域中诺贝尔奖化学奖获奖情况。

在本书的编写过程中,我们一直得到四川大学教务处和化学系的大力支持,也得到物理化学教研室许多同志的热情帮助和关心,特别是分子激发态科研组鄢国森教授和谢代前教授给予指导并提供了必要的经费资助,翟群同志为全书(上、下册)精心绘制了全部插图,使本书得以顺利出版。在此我们向他们表示衷心感谢。

应广大读者要求,我们已着手编撰与本教材配套的教学参考书《物理化学习题解》,力争尽快出版。

因编者水平有限,书中难免出现错误和疏漏,敬请读者批评指正。

编者

1998. 10. 31

目 录

(下 册)

第七章 化学动力学基础..... (1)	5.2 平行反应 (33)
§ 7.1 基本概念 (2)	5.3 连续反应 (35)
1.1 宏观化学反应动力学和微观 化学反应动力学 (2)	5.4 复杂反应的近似处理 ... (37)
1.2 化学反应速率的定义及实验 测定方法 (3)	* 5.5 最适宜反应温度的确定 (41)
1.3 反应级数与速率常数 (6)	§ 7.6 链反应 (42)
1.4 基元反应和反应分子数 ... (7)	6.1 直链反应 (43)
1.5 基元反应的质量作用定律 (8)	6.2 支链反应 (44)
§ 7.2 具有简单级数的反应 (9)	§ 7.7 反应机理的确定 (46)
2.1 一级反应 (9)	§ 7.8 基元化学反应速率的分子 碰撞理论 (49)
2.2 二级反应 (12)	8.1 简单碰撞理论 (49)
2.3 三级反应 (16)	8.2 碰撞理论的发展 (52)
2.4 零级反应 (18)	8.3 反应阈能 E_c 与活化能 E_a 的关系 (54)
§ 7.3 动力学数据的采集和分析 (20)	§ 7.9 反应速率的过渡态理论 ... (55)
3.1 动力学数据的采集 (20)	9.1 基本假设 (55)
3.2 动力学数据分析方法 ... (20)	9.2 过渡态理论的物理模型 ——势能面 (56)
3.3 快速反应研究方法 (22)	9.3 过渡态理论的统计力学 处理 (57)
§ 7.4 温度对反应速率的影响 活化能 (24)	9.4 过渡态理论的热力学处 理 (62)
4.1 范特霍夫 (van't Hoff) 经验 规则 (24)	9.5 实验活化能、指前因子与 反应速率理论中各种能量 因素之间关系的总结 ... (65)
4.2 阿累尼乌斯公式 活化能 (24)	9.6 过渡态理论的扩展 ... (66)
4.3 托尔曼 (Tolman) 定理 ... (27)	§ 7.10 微观可逆性与细致平衡原 理 (67)
4.4 阿累尼乌斯公式的改进指 前因子随温度的变化 ... (28)	* § 7.11 单分子反应理论 (69)
4.5 由键焓估算基元反应的活 化能 (28)	11.1 林德曼-克雷希森假 设及欣席伍德 (Hinshel- wood) 的改进 (69)
§ 7.5 典型复杂反应 (29)	
5.1 对峙反应 (29)	

11.2	RRK 理论及 RRKM 理论	(71)	2.2	离子的迁移数	(116)
§ 7.12	溶液中的反应	(73)	2.3	离子迁移数的测定	(118)
12.1	影响溶液中反应速率的因素	(73)	§ 8.3	电解质溶液的电导	(121)
12.2	溶液中的离子反应	(75)	3.1	电导 电导率 摩尔电导率	(121)
12.3	溶液中离子与偶极子及偶极子与偶极子之间的反应	(78)	3.2	电导的测定	(123)
12.4	扩散控制反应	(79)	3.3	电导率、摩尔电导率与溶液浓度的关系	(124)
12.5	快速反应研究方法——弛豫法	(81)	3.4	离子的独立移动定律及离子的摩尔电导率	(125)
§ 7.13	光化学反应	(82)	§ 8.4	电导测定的应用	(127)
13.1	光化学基本定律	(83)	4.1	检验水的纯度	(128)
13.2	分子的激发及激发态分子的行为	(84)	4.2	计算弱电解质的电离度和离解常数	(128)
13.3	量子产率	(85)	4.3	测定难溶盐的溶解度	(129)
13.4	光化学反应动力学	(86)	4.4	电导滴定	(130)
13.5	感光反应和化学发光	(88)	§ 8.5	电解质溶液理论	(131)
13.6	光化学与不对称合成	(89)	5.1	阿累尼乌斯电离学说	(131)
§ 7.14	分子反应动态学简介	(90)	5.2	德拜-休克尔强电解质溶液理论	(132)
14.1	分子动态学计算	(90)	5.3	德拜-休克尔-昂萨格电导理论	(133)
14.2	势能面的特征	(91)	§ 8.6	电解质溶液的活度及活度系数	(134)
14.3	交叉分子束	(93)	6.1	电解质溶液的平均离子活度及平均离子活度系数	(134)
14.4	态-态反应动力学	(95)	6.2	离子强度	(136)
本章学习要求		(96)	6.3	Debye-Hückel 极限公式	(138)
参考文献		(96)	(二) 电池电动势及其应用		
思考题		(97)	§ 8.7	可逆电池	(145)
习题		(97)	7.1	可逆电池与不可逆电池	(145)
综合习题		(105)	7.2	可逆电池电动势的测定方法	(147)
自我检查题		(107)	7.3	电池表达式及电池电动势的符号规约	(148)
第八章 电化学		(110)	7.4	可逆电池电动势 E 与电池反应中各组分活度 a_B 的关系——电池反应的 Nernst 方程式	(149)
(一) 电解质溶液			7.5	可逆电池热力学	(150)
§ 8.1	基本概念和法拉第定律	(111)			
1.1	基本概念	(111)			
1.2	法拉第定律	(113)			
§ 8.2	离子的电迁移和迁移数	(115)			
2.1	离子的电迁移	(115)			

§ 8.8 可逆电极	(153)	13.3 电化学极化—氢的超电势	(181)
8.1 电池电动势产生的机理...	(153)	13.4 浓差极化和浓差超电势	(184)
8.2 标准氢电极 电极电势的符号规约	(155)	§ 8.14 金属的电沉积	(186)
8.3 电极反应的 Nernst 方程式	(159)	14.1 析出电势	(186)
8.4 电池电动势 E 的计算...	(159)	14.2 金属的析出和氢的超电势	(187)
8.5 可逆电极的分类	(161)	14.3 金属离子的分离	(188)
§ 8.9 浓差电池和液体接界电势	(163)	14.4 电镀及塑料电镀	(189)
9.1 无液接电势的浓差电池...	(163)	§ 8.15 金属的腐蚀和防腐 ...	(190)
9.2 有液接电势的浓差电池液接电势 E_l 的计算 ...	(164)	15.1 金属的电化学腐蚀...	(190)
§ 8.10 电池电动势测定的应用	(166)	15.2 金属的防腐	(191)
10.1 求电池反应热力学函数的改变	(166)	15.3 金属的钝化	(192)
10.2 求电池反应的平衡常数	(167)	本章学习要求	(193)
10.3 测定标准电极电势 φ°	(168)	参考文献	(193)
10.4 平均离子活度系数 $\gamma_{\pm}$ 的测定	(169)	思考题	(194)
10.5 溶液 pH 值的测定 ...	(169)	习题	(195)
*10.6 离子选择电极	(171)	综合习题	(202)
*10.7 电势滴定	(172)	自我检查题	(203)
§ 8.11 化学电源	(173)	第九章 界面现象及界面反应动力学	(206)
11.1 一次电池	(173)	§ 9.1 比表面 Gibbs 函数和表面张力	(207)
11.2 二次电池	(174)	1.1 比表面 Gibbs 函数	(207)
11.3 燃料电池	(174)	1.2 表面张力	(208)
(三)不可逆电极过程		1.3 影响纯液体表面张力的因素	(209)
§ 8.12 极化作用	(175)	1.4 纯液体表面热力学	(211)
12.1 分解电压	(175)	§ 9.2 弯曲液体表面的特征...	(212)
12.2 极化作用	(177)	2.1 弯曲液面下的附加压力...	(212)
12.3 超电势的实验测定...	(178)	2.2 弯曲液面的平衡蒸气压...	(215)
§ 8.13 电极过程动力学	(180)	§ 9.3 液体表面张力的测定...	(218)
13.1 电极反应的基本步骤及其特征	(180)	3.1 毛细管升高法	(218)
13.2 电流密度—电极反应速率的表示法	(180)	3.2 最大气泡压力法	(218)
		*3.3 滴重法	(219)
		*3.4 圆环法	(220)
		§ 9.4 溶液的表面张力和溶质的界面吸附	(221)
		4.1 溶液的表面张力	(221)

4.2 Gibbs 吸附等温式 表面 过剩浓度	(222)	的因素	(259)
4.3 Gibbs 吸附等温式的应用	(226)	§ 9.10 化学反应速率的胶束效 应	(262)
§ 9.5 气体在固体表面的吸附	(229)	10.1 胶束的形成及结构	(263)
5.1 吸附类型:物理吸附和化 学吸附	(229)	10.2 反应速率胶束效应的动 力学处理	(264)
5.2 吸附曲线	(231)	10.3 反应速率胶束效应的机 理分析	(267)
5.3 吸附等温线的主要类型	(231)	本章学习要求	(271)
5.4 吸附等温式	(232)	参考文献	(271)
5.5 吸附热	(236)	思考题	(272)
§ 9.6 润湿作用及判据	(238)	习题	(273)
6.1 润湿的类型及判据	(238)	综合习题	(275)
6.2 接触角	(240)	自我检查题	(277)
6.3 润湿的应用	(240)	第十章 胶体分散体系及基本特征	(280)
§ 9.7 固体自溶液中的吸附	(242)	§ 10.1 概论	(280)
7.1 吸附量的实验测定	(242)	1.1 分散体系的分类	(280)
7.2 稀溶液中溶质的等温吸附	(242)	1.2 胶体分散体系的基本特 征	(282)
7.3 自二元液体混合物中吸附	(244)	§ 10.2 溶胶的制备及净化	(282)
7.4 各种因素对吸附的影响	(245)	2.1 溶胶的制备	(282)
§ 9.8 多相催化动力学	(247)	2.2 溶胶的净化	(283)
8.1 催化作用及基本特征	(247)	§ 10.3 胶体分散体系的光学性 质	(284)
8.2 气-固催化反应的基本历 程及动力学方程	(249)	3.1 丁铎尔(Tyndall)效应	(284)
8.3 气-固催化反应动力学分 析实例	(252)	3.2 雷莱(Rayleigh)光散射 定律	(285)
8.4 气-固催化反应的表观活 化能	(254)	3.3 光散射现象的应用	(287)
§ 9.9 液体表面上的反应	(255)	§ 10.4 胶体分散体系的动力性 质	(289)
9.1 不溶性表面膜 表面压	(255)	4.1 布朗(Brown)运动与扩 散	(289)
9.2 单分子膜的应用	(256)	4.2 沉降速度	(291)
9.3 膜反应动力学	(258)	4.3 沉降平衡	(293)
9.4 影响液体表面反应速率		§ 10.5 大分子溶液的渗透压 唐南平衡	(295)
		5.1 理想稀溶液的渗透压	

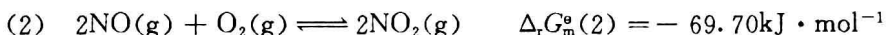
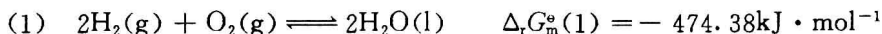
.....	(295)	8.1 电解质对溶胶的聚沉作用	(308)
5.2 非理想大分子溶液的渗透压	(295)	8.2 胶体稳定性的 DLVO 理论	(311)
5.3 唐南(Donnan)平衡 ...	(296)	8.3 憎液溶胶稳定性与破坏的应用	(313)
§ 10.6 憎液胶体的电学特征	(299)	§ 10.9 高分子化合物对胶体的保护与絮凝作用	(314)
6.1 电动现象	(299)	9.1 高分子化合物的保护作用	(314)
6.2 胶体粒子表面带电的原因	(300)	9.2 高分子化合物的絮凝作用	(315)
6.3 扩散双电层模型	(301)	本章学习要求	(317)
6.4 电动电势(ζ 电势) ...	(302)	参考文献	(317)
6.5 憎液溶胶胶团结构 ...	(303)	思考题	(318)
6.6 电动现象的应用	(304)	习题	(318)
§ 10.7 ζ 电势的测量	(305)	自我检查题	(320)
7.1 电泳法	(305)	诺贝尔化学奖与物理化学学科发展	(322)
7.2 电渗法	(306)		
7.3 流动电势法	(306)		
§ 10.8 憎液溶胶的聚沉及稳定性的 DLVO 理论	(308)		

第七章 化学动力学基础

Fundamentals of Chemical Kinetics

化学反应动力学研究化学反应的速率以及反应物浓度、反应温度、压力、介质、催化剂等对化学反应速率的影响,主要涉及:①以总反应动力学行为作为出发点,研究化学反应与流动、传质、传热等物理过程相互作用的结果,为化学工程工艺设计提供理论依据;②由基元反应的动力学行为推求总反应的动力学行为;③从微观化学物理过程的动力学行为出发研究基元化学反应的动力学行为;④在分子水平和量子态水平上研究微观化学物理过程的动力学行为。其中①和②属于宏观动力学的范畴,采用宏观的研究方法。③是微观与宏观的关联,是联系微观与宏观的桥梁,采用统计的方法。④完全是微观的,采用量子化学及其他理论化学方法和微观实验研究方法。化学动力学主要为我们提供如下两个方面的信息:如何控制化学反应过程,使之为我们所利用;化学反应在不同层次上的机理是什么。

化学热力学只能预言在给定条件下化学反应发生的可能性,即在给定条件下,化学反应能不能发生?如能发生,可进行到什么程度?即反应能进行到“多远”。而对于如何把这种可能性变为现实,过程进行的速率如何?即化学反应进行得有“多快”的问题,热力学不能做出回答,这正是动力学研究的内容。动力学研究的是热力学上可能发生的化学反应,研究这些化学反应进行得有“多快”,因此,不能用那些判别化学反应能否进行、进行到什么程度(“多远”)的热力学量来判别化学反应的速率(“多快”)。例如,在 298.15K、101.325kPa 下,反应:



从热力学上看,反应(1)进行的趋势比反应(2)大得多。但事实上, $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 在常温常压下混合,数百年也观察不到有化学反应发生,而需要在高温或有催化剂存在下才能发生反应。但是,只要把 $\text{NO}(\text{g})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 混合,立刻就能生成 $\text{NO}_2(\text{g})$ 。由此可见,热力学仅能给出化学反应的方向和限度,对于如何实现该过程,达到热力学所允许限度的速率有多快,则要靠化学动力学研究来完成。同时,在动力学研究和实际工作中,有时采用非平衡态操作,因而可打破热力学平衡,获得超过热力学平衡的产物。

化学动力学是一门正在迅速发展的学科。1850年,德国化学家 L. F. 威廉米(Ludwig Ferdinand Wilhelmy)测定了蔗糖酸水解反应的速率,并采用微分方程对该化学反应的速率作了定量处理。威廉米还提出了一个描述反应速率与反应温度关系的经验关系式。从此,化学反应动力学正式诞生了。此后一百多年中,化学反应动力学取得了巨大发展。在威廉米之后,挪威化学家瓦格(Peter Waage)等发现了质量作用定律,瑞典化学家阿累尼

乌斯(S. Arrhenius, 1903 年诺贝尔化学奖获得者)提出了活化能的概念,对化学反应速率与反应温度之间的关系作出了合理的、有物理意义的解释(即现在用的阿累尼乌斯公式及其解释)。这些工作的完成,基本确定了宏观动力学的结构。进入二十世纪后,由于许多新的实验现象的出现、理论及实验研究技术的迅速发展,化学动力学取得了进一步的发展。从总化学反应的研究深入到了基元反应的研究,又由基元反应的研究深入到了态态反应的研究,实现了由宏观到微观的过渡,建立起了微观反应动力学。但迄今为止,已形成的理论尚不够完善,要定量地说明和解决化学反应的动力学问题,才仅仅是开始,还有待于继续不断的努力。

作为基础物理化学的一部分,本章将首先介绍动力学中的一些基本概念和具有简单级数的反应,在此基础上简要介绍动力学数据的获取和分析方法、温度对化学反应速率的影响及典型的复杂反应,随后介绍化学反应速率的碰撞理论和过渡态理论,接着介绍溶液中的反应和光化学反应,最后对近年来发展起来的分子反应动态学作一简介。一些界面反应如气-固催化反应、溶液表面上的反应及胶束催化反应将在第九章中介绍。

§ 7.1 基本概念

Basic Concepts in Chemical Kinetics

1.1 宏观化学反应动力学和微观化学反应动力学

化学反应动力学经过一百多年的发展,形成了互相补充的两个方面:宏观化学反应动力学和微观化学反应动力学。

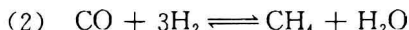
宏观化学反应动力学研究由大量分子组成反应体系的动力学行为,这样的体系处于热平衡状态,其中分子的能量分布满足玻尔兹曼(Boltzmann)统计规律。即使是对于基元反应,反应速率、速率常数、活化能等宏观动力学参数也是在大量的反应物分子和产物分子的总体平均的基础上测量得到的。宏观化学反应动力学研究大量反应物分子进行化学反应时的平均的、总体的规律。通过适当的假设和一定的推理,宏观化学反应动力学研究的结果也能在分子水平上为我们提供一些反应过程的信息,推求反应进行的机理。

微观化学反应动力学研究确定微观状态分子之间发生化学反应时的动力学行为。从一个确定状态的反应物分子转变为某一特定状态的产物分子就构成一个“态-态”反应。同一种反应物分子在一定的宏观状态下可以有各种不同的微观状态,同一种产物分子在同样条件下也可以有各种不同的微观状态。因此,具有各种不同微观状态的同一种反应物分子在相同的反应条件下发生化学反应,生成各种不同微观状态的同一种产物分子,就构成许许多多不同的态-态反应。这许许多多的态-态反应统计地综合在一起构成基元化学反应,即基元化学反应是许许多多态-态反应的统计平均的结果,基元化学反应的速率常数就是这许许多多微观反应的微观细致反应速率常数的统计平均值。交叉分子束实验和激光技术在这一领域处于非常重要的地位。

1.2 化学反应速率的定义及实验测定方法

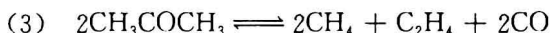
1. 化学计量关系式与化学反应动力学 通常,化学反应的计量关系式仅代表反应物的消耗量与产物生成量之间的总的数量关系,它与化学反应的动力学之间并不完全一致,在不知道化学反应机理的情况下,完全不能用化学反应的计量关系式推求化学反应的速率。只有在少数特殊情况下(即化学反应的计量关系式表达的反应为基元化学反应的情况下),化学反应速率与化学反应计量式之间才有定量关系。

一个化学反应,如果在其进行过程中中间物的生成量不明显,或者中间物的寿命很短,实验上观测不出中间物的生成,则按其化学计量关系式消耗一定量的反应物之后,同时生成相应量的产物。此时,我们称该化学反应的计量关系式不随时间发生变化,该化学反应计量关系式适用于整个化学反应过程。例如:

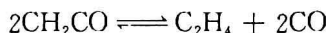
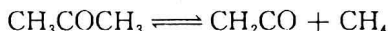


在反应(1)进行的任意时刻,每有物质的量为1摩尔的 H_2 和物质的量为1摩尔的 Br_2 消耗掉,就会按计量式(1)生成物质的量为2摩尔的 HBr 。因此计量关系式(1)不随时间发生变化,它适用于反应进行的任意时刻,即整个化学反应过程。同理,在反应(2)进行的任意时刻,每消耗掉物质的量为1摩尔的 CO ,3摩尔的 H_2 ,就会按(2)式生成物质的量为1摩尔的 CH_4 和1摩尔 H_2O 。因此,从时间尺度上看,化学计量关系式(2)不随时间变化,它适用于该反应进行的整个过程。

另外有一些化学反应,在反应进行过程中,有显著量的中间物生成,因此,按总的计量式消耗掉一定量的反应物后,并不立刻生成相应量的产物,即其计量关系式在整个化学反应进行的过程中是随时间变化的。例如,丙酮热分解反应,总的化学计量关系式为:



但这一关系并不能很好地描述反应进行过程中反应物的消耗量与产物生成量之间的关系。这是因为在反应进行过程中,中间物乙烯酮(CH_2CO)的生成量显著,反应是按如下步骤进行的:



由于 CH_2CO 的生成量显著,在反应进行的某一时刻,消耗掉物质的量为2摩尔的丙酮后,并不能照(3)式立刻生成物质的量为2摩尔的 CH_4 、1摩尔 C_2H_4 和2摩尔 CO 。反应物的消耗量与产物生成量之间的关系在反应进行的不同时刻是不相同的,它与时间有关。

2. 化学反应速率的定义 对于化学计量关系不随时间变化的化学反应,我们用单位体积反应进度随时间的变化率来表达其反应速率。化学反应速率定义为

$$r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{\dot{\xi}}{V} \quad (7.1)$$

式中 r 为化学反应的速率, V 为反应体系的体积, ξ 为化学反应的进度, $\dot{\xi}$ 为反应进度对时间的导数。即化学反应速率定义为反应进度对时间的一阶导数除以体系的体积。对于任一

化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 对其中任一组分 B 有 $d\xi = \frac{1}{\nu_B} dn_B$

故反应速率也可表示为

$$r = \frac{1}{\nu_B V} \frac{dn_B}{dt} \quad (7.2)$$

例如, 对反应



反应速率可表示为

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{aV} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{bV} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{yV} \frac{dn_Y}{dt} = \frac{1}{zV} \frac{dn_Z}{dt} \quad (7.3)$$

如果在化学反应进行过程中, 体系的总体积不随时间发生变化, 则物质 B 的量的改变 dn_B 与体积 V 之比 dn_B/V 可用浓度的改变 dc_B 来代替。因此, 化学反应的速率可用物质 B 的浓度随时间的变化率来表示

$$r = \frac{1}{\nu_B V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (7.4)$$

对于恒容气相化学反应, 也可用参加反应各物质 B 的分压随时间的变化率来表示化学反应的速率:

$$r_p = \frac{1}{\nu_B} \frac{dp_B}{dt} \quad (7.5)$$

这里要注意的是, 用物质 B 的分压变化来表达的速率 r_p 与用浓度变化表达的化学反应速率在数值上并不相同, 对低压下的气相反应, 它们之间有如下关系:

$$r_p = \frac{1}{\nu_B} \frac{dp_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d\left(\frac{n_B RT}{V}\right)}{dt} = \frac{RT}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = RT r_c \quad (7.6)$$

值得注意的是, 因为化学反应进度的值与化学反应计量关系式的书写有关, 因此, 在用化学反应进度表达化学反应速率时, 必须同时标明化学反应的计量关系式。

式(7.1)-(7.3)是一个关于化学反应速率的普适性的定义, 而式(7.4)-(7.6)则仅适用于体系体积不发生变化的情况。当反应体系体积变化时, 对物质 B 而言, 有

$$n_B = c_B V \quad (7.7)$$

对式(7.7)求全微分得

$$dn_B = V dc_B + c_B dV \quad (7.8)$$

把(7.8)式代入(7.1)式得

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B V} \frac{V dc_B + c_B dV}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} + \frac{c_B}{\nu_B V} \frac{dV}{dt} \quad (7.9)$$

式(7.9)中的后一项是对因体积变化引起的浓度变化的校正。对于各物质量一定的体系而言, 即使体系中不发生化学反应, 体系体积的增大或减少均会引起各物质浓度的变化。如体系体积增大, 则各物质浓度均要减小, 假定物质 B 的量为 n_B , 经 dt 后, 体积增大为 $V + dV$, 则浓度变化为

$$dc_B = \frac{n_B}{V + dV} - \frac{n_B}{V} = -\frac{n_B dV}{V(V + dV)} \doteq -\frac{n_B dV}{V^2} = -\frac{c_B dV}{V} \quad (7.10)$$

即体积增大引起的物质 B 的浓度变化为 $-c_B dV/V$, 故需要加上 $\frac{c_B}{\nu_B V} \frac{dV}{dt}$ 才能使仅有体积变化而无化学反应时, 由 (7.9) 计算所得的化学反应速率为零。

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} + \frac{c_B}{\nu_B V} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \left[-\frac{c_B dV}{V dt} \right] + \frac{c_B}{\nu_B V} \frac{dV}{dt} = 0$$

对于恒容下进行的反应或溶液中溶质间的反应, 一般不必考虑体积变化的影响, 但是对某些液相化学反应, 尤其是恒压下进行的气相化学反应, 则需要考虑体积变化的影响。

习惯上也用反应物的消耗速率或产物的生成速率来表达化学反应的速率。例如对反应



反应物的消耗速率定义为:

$$r_A \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dc_A}{dt}, \quad r_B \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dc_B}{dt}, \quad \dots \quad (7.11)$$

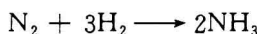
式中 r_A, r_B 分别表示反应物 A、B 的消耗速率。产物的生成速率定义为:

$$\dots, \quad r_Y \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dc_Y}{dt}, \quad r_Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dc_Z}{dt} \quad (7.12)$$

式中 r_Y, r_Z 分别表示产物 Y、Z 的生成速率。用反应物的消耗速率或产物生成速率表示化学反应的速率时, 采用不同的物质, 反应速率的数值就不相同, 它们之间有如下关系:

$$\frac{r_A}{a} = \frac{r_B}{b} = \dots = \frac{r_Y}{y} = \frac{r_Z}{z} \quad (7.13)$$

式 (7.13) 称为拉瓦锡 (Lavoisier) 定理。例如, 对反应



有

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

及

$$r_{N_2} = \frac{1}{3} r_{H_2} = \frac{1}{2} r_{NH_3}$$

即

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

但是, 产物的生成速率及反应物的消耗速率与化学反应计量关系式的书写形式无关。故在实际生产中使用起来更直观。比较式 (7.4) 和 (7.11)、(7.12) 可以得出, 用反应物消耗速率或产物生成速率表达的反应速率与用反应进度表达的速率之间的关系为,

$$r = \frac{1}{a} r_A = \frac{1}{b} r_B = \dots = \frac{1}{y} r_Y = \frac{1}{z} r_Z \quad (7.14)$$

反应物的消耗速率、产物的生成速率和以反应进度表达的反应速率的量纲相同。但其中“摩尔”代表的意义并不相同。对于用反应进度表达的反应速率 r , 其量纲中的“摩尔”表示按所书写的计量关系式进行了 1 摩尔化学反应, 而在反应物消耗速率或产物生成速率的量纲中, 1“摩尔”表示 1 摩尔反应物或生成物。

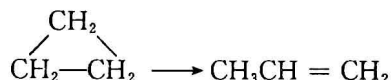
1.3 反应级数与速率常数

表示化学反应速率与各物质浓度之间关系,或者浓度与时间关系的方程式称为化学反应的速率方程,通常也称为动力学方程。速率方程可以表达为微分形式,也可以表达为积分形式。不同的化学反应,其速率方程也就不相同。有一些化学反应,设其计量式为 $aA + bB \longrightarrow zZ$, 实验测得其速率方程为:

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta \quad (7.15)$$

的形式,其中 k 、 α 、 β 均是与浓度和时间无关的参数。 k 称为反应速率常数, α 为该化学反应对物质 A 的级数, β 为对 B 的级数。 α 与 β 之和 $n(n = \alpha + \beta)$ 为反应的总级数(the order of the reaction)。 α 、 β 及 n 都是通过实验测试而获得的量,它们可以是整数或分数,甚至可以为负数。它表示了各物质浓度对反应速率的影响程度。

当 $n = 1$ 时,我们说该反应为一级反应,如反应



实验发现其速率方程为

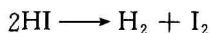
$$r = k[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$$

因此,该反应为一级反应。

当 $n = 2$ 时,我们说该反应为二级反应。二级反应的速率表达式有如下两种,即

$$r = kc_A^2 \quad \text{和} \quad r = kc_A c_B$$

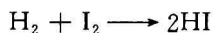
例如反应



实验发现其速率方程为

$$r = kc_{\text{HI}}^2$$

而对其逆反应



实验发现其速率方程为

$$r = kc_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2}$$

故这两个反应均是二级反应。

在上面例举的一级反应和二级反应中,其速率方程式中物质 B 的浓度的幂正好是该物质在反应计量式中的计量系数,在这种情况下,我们说这几个反应满足范特霍夫(Van't Hoff)定律。即若一个化学反应的速率表达式中,物质 B 的浓度的幂正好等于该物质在化学计量式中的计量系数,则该反应满足范特霍夫定律。通常,化学反应不一定满足范特霍夫定律。

实验上也观察到了分数级的反应。如反应



实验发现其速率方程为

$$r = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

因此,该反应为 3/2 级反应。

也有一些化学反应,其速率方程不能用式(7.15)的形式表达,我们无法对它们使用化学反应级数这个概念。例如苯酯基甘氨酸-*L*-色氨酸(A)被胰肽酶(E)催化水解生成苯酯基甘氨酸和 *L*-色氨酸的反应,实验测得其速率方程为

$$r = \frac{k[E][A]}{K_m + [A]} = \frac{k'[A]}{K_m + [A]}$$

式中[A]为反应物(在此也称为底物)的浓度, k' 、 K_m 为常数。许多通过复杂机理进行的反应均不能使用反应级数这个概念。

反应速率常数 k 的量纲与反应的级数有关。对于一级反应,其速率常数 k 的量纲为 s^{-1} , 二级反应的速率常数的量纲为 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 。

如果一个化学反应的速率可用(7.15)式的形式表达,则该反应各反应物的消耗速率及各产物的生成速率也可用相应的形式表达。如对于



型反应,如果用反应进度表达的反应速率方程为

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta$$

则相应地有

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta$$

$$r_B = -\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A^\alpha c_B^\beta$$

$$r_Z = \frac{dc_Z}{dt} = k_Z c_A^\alpha c_B^\beta$$

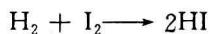
在以上各式中, α 、 β 为同一数值,但 k 、 k_A 、 k_B 、 k_Z 的值并不相同。由(7.13)和(7.14)两式可知

$$r = \frac{1}{a} r_A = \frac{1}{b} r_B = \frac{1}{z} r_Z$$

$$k = \frac{1}{a} k_A = \frac{1}{b} k_B = \frac{1}{z} k_Z$$

1.4 基元反应和反应分子数

如果一个化学反应在进行时,其反应物之间发生相互作用一步生成了产物,其间不经过任何中间步骤,则该化学反应就称为基元反应(elementary reaction)。如果一个化学反应在进行时检测不到中间产物,也不需要引入其他任何假设就可解释其动力学行为,则可初步认为该反应为基元反应。然而,随着研究方法的进步和认识的进一步深化,以前认为是“基元反应”的反应,也可能是按多个真正的基元步骤完成的。例如反应



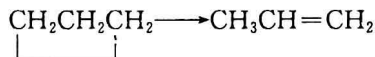
很长一段时间内被认为是基元反应,但近期的研究发现,它是由如下基元反应构成的。





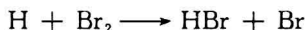
在基元反应中,参加反应的反应物的粒子(包括原子、分子、自由基或离子)的数目称为反应分子数(molecularity)。

例如,一般认为环丙烷异构化为丙烯的反应



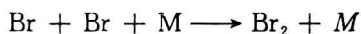
为基元反应,在该反应中,只有一个反应物分子——环丙烷分子参与反应,故该反应的反应分子数为1,该反应称为单分子反应。

又如,在基元反应



中,有两个反应物粒子——氢原子和溴分子参加了反应,故该反应的分子数为2,该反应称为双分子反应。

再如,在基元反应

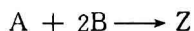


中(其中M为仅起能量传递作用的第三分子或反应器壁),有三个反应物粒子参与了反应,故该反应的反应分子数为3,该反应称为三分子反应。

目前尚未发现四个或四个以上的反应物分子直接发生反应生成产物的化学反应。这是因为,四个或四个以上分子同时发生碰撞并起化学反应的几率是很小的。

1.5 基元反应的质量作用定律

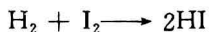
十九世纪后半叶,挪威化学家瓦格(Peter Waage)和数学家古德伯格(Cato Maximilian Guldberg)在总结了大量实验数据的基础上,提出了质量作用定律(law of mass action)。质量作用定律指出,基元化学反应的速率与参加化学反应的各反应物的浓度以其相应计量系数为指数的幂的乘积成正比。例如,对于基元反应



根据质量作用定律,其反应速率为

$$r = kc_Ac_B^2 \quad (7.16)$$

质量作用定律只适用于基元反应。要注意的是,对于真正的基元反应,其反应速率满足质量作用定律,具有(7.16)的形式,但是速率方程形式上满足质量作用定律的化学反应并不一定是基元化学反应。有些化学反应,尽管它是由多个基元反应组成的,但它的反应速率却可表达为反应计量式中各反应物浓度以其相应计量系数为幂的乘积与一个常数之积。例如反应



虽其速率方程经实验测定为

$$r = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

然而,我们不能由此就说 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ 是基元反应。

应当注意的是,在1.4中所介绍的反应分子数是根据化学反应进行的实际情况确定