

物 理 化 学

下 册

复旦大学化学系物理化学数学组编

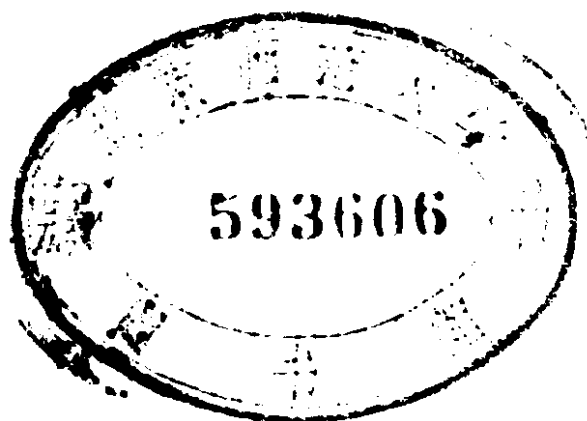
人 民 教 育 出 版 社

物 理 化 学

下 册

复旦大学化学系物理化学教学组编

011/134/02



人 民 教 育 出 版 社

1978 · 北京

物 理 化 学

下 册

复旦大学化学系物理化学教学组编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

襄阳印刷厂印装

*

1978年7月第1版 1979年1月第1次印刷

书号 13012·0196 定价 1.00 元

目 录

(下 册)

第五章 化学动力学	1
§ 5-1 浓度对反应速度的影响	7
§ 5-2 几种典型复杂反应的分析	32
§ 5-3 温度对反应速度的影响	44
§ 5-4 简单反应的反应速度理论	64
§ 5-5 链反应	79
§ 5-6 流动体系的动力学方程式	93
§ 5-7 激光化学简介	114
第六章 催化作用基本原理	124
§ 6-1 催化剂的基本特性	125
§ 6-2 催化剂的组成及其制备方法	135
§ 6-3 催化剂的评选及其宏观结构的测定	152
§ 6-4 催化剂作用原理	180
§ 6-5 气-固相催化反应	221
第七章 电化学	260
§ 7-1 电解质溶液的导电现象	261
§ 7-2 强电解质溶液的静电理论	287
§ 7-3 可逆电池的电动势	297
§ 7-4 电极电位和标准电极电位	311
§ 7-5 电位-pH 平衡图	322
§ 7-6 浓差电池和液体接界电位	330
§ 7-7 离子选择性电极	333
§ 7-8 电解和极化现象	338
§ 7-9 金属的电沉积和腐蚀	365
§ 7-10 化学电源	383

第八章 胶体化学	395
§ 8-1 胶体化学研究对象	395
§ 8-2 胶体体系的界面性质	397
§ 8-3 胶体体系的光学性质	417
§ 8-4 胶体体系的动力学性质	419
§ 8-5 胶体体系的电化学性质及其不稳定性	423
附录 I 电解质的平均活度系数 (25°C)	437
附录 II 水溶液中某些离子的标准生成热、标准生成自 由能和标准熵	439
附录 III 常用电极的标准还原电位 (25°C)	442

第五章 化学动力学

内容提要 本章介绍化学反应速度与浓度、温度等关系的基础知识，论述了简单反应的反应速度理论。扼要地介绍了流动体系的动力学方程及其在化工生产中的应用。对激光化学的基本原理也作了介绍。

学习要求 (1)了解反应物浓度、温度对反应速度的影响。(2)掌握质量作用定律和反应级数、反应分子数的概念。(3)掌握活化能概念及其测定方法。(4)掌握典型复杂反应的速度常数 k 的计算方法。(5)掌握对峙反应的最宜反应温度的计算。(6)熟悉简单反应的反应速度理论。(7)了解用稳态法推测反应机理的基本步骤。(8)了解用积分反应器和微分反应器测定流动体系动力学方程式的方法，并熟悉方程式的一些应用。(9)了解激光化学的基本原理。

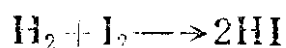
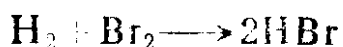
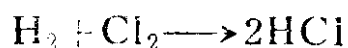
当我们用化学热力学方法确定了一个化学反应在指定条件下有可能进行，并算得其最大产率能满足工业生产要求时，这只是解决了反应进行的可能性问题，要使反应实现工业化，还要研究反应的速度。这是因为热力学只涉及过程的始态和终态，不涉及反应的机理，因而无法回答反应速度问题。化学动力学主要是研究反应进行的具体途径和过程变化的速度，而这正是工业生产所要解决的一个实际问题。因为如果一个化学反应虽然有实现的可能性，但由于速度太慢，它的现实意义仍然不大。例如，合成氨的反

应在 300 大气压和 500°C 左右, 按热力学计算此反应是可能进行的, 最大可能的转化率为 26% 左右。但是, 如果不加催化剂, 则反应进行的速度极慢, 根本不可能实现工业化; 因此, 必须对此反应进行化学动力学方面的研究, 在选用了合适的铁催化剂后, 反应速度大大加快, 从而实现了合成氨的工业生产。目前, 合成氨的实际转化率只有百分之十几, 远没有达到热力学所计算的最高转化率。因此, 如何提高催化剂的性能, 控制反应条件, 以提高实际转化率, 在这方面还有许多工作要做。近十几年来, 人们希望用化学方法模拟生物固氮酶的某些功能, 找出新型催化剂, 使合成氨反应在常温常压下进行。如果这种催化剂研究成功, 将使整个化肥工业出现根本性的变革, 这些问题都属于化学动力学的研究范围。

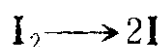
化学动力学的第一个基本任务是确定各种化学反应的速度以及各种因素(浓度、温度、催化剂等)对反应速度的影响, 从而提供合适的反应条件, 使反应按人们所希望的速度进行。对于一般的化学反应总希望加快其速度, 使反应器单位时间的生产能力不断提高。但有时, 研究反应速度及其各种因素的影响却是为了降低反应速度, 例如, 防止金属的腐蚀和塑料的老化, 都希望有关的化学反应进行得越慢越好。此外在许多化学反应进行时常伴随着副反应, 这时就要设法减慢副反应的速度, 使主反应的速度增大, 这样就可以提高产品的数量和质量。

化学动力学的第二个基本任务是研究各种化学反应的机理, 即研究从反应物过渡到产物所经历的途径。大量的实验事实表明, 反应速度的快慢主要决定于化学反应发生过程中原子的化分和化合过程, 也就是化学反应的内在机理(一般称反应机理或反应历程); 而其他的外界因素(如温度、压力、催化剂)都是通过影响或改变反应机理而起作用的。因此, 研究反应机理, 揭示化学反应速度的本质, 可以使人们能更自觉地去控制和调节化学反应的速度。

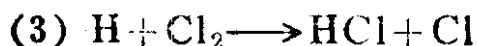
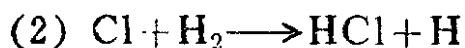
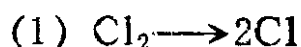
反应机理是一个十分复杂的问题。例如在气相中氢和三种不同的卤族元素反应,虽然它们总的化学反应式可类似地写成:



但是它们的反应机理是十分不同的。半个多世纪以来,一直认为氢和碘的反应是一个简单的双分子反应,即通过氢和碘分子间的相互碰撞可以直接生成碘化氢。但经过近几年的研究,不论从实验事实或从理论分析,都表明氢和碘的反应是一个三分子反应:



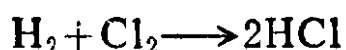
氢和氯却是一个典型的链反应。所以上述的化学反应式(又称化学计量式)只能表示反应的始态和终态以及反应物和生成物之间总的量的关系,它不能说明从反应物转变为生成物的途径。实际上这个反应是经过一系列基元反应才完成的。其反应历程可写成:



.....



其中反应(2)和(3)可以不断地交替发生,如同链锁,一环扣一环,直到生成的 Cl 恰好与另一个 Cl 进行复合反应(4)为止;此反应使 Cl 不能继续与 H_2 按照反应(2)产生 HCl,因此反应(2)和(3)的交替进行即停止。这个链反应只要一经引发(使反应(1)发生),反应即以很快的速度完成。上列的每一步都是一个基元反应,从整体看, H_2 和 Cl_2 确实是按反应式



的计量关系转化成 HCl。而基元反应则具体地指明了反应经历的途径。

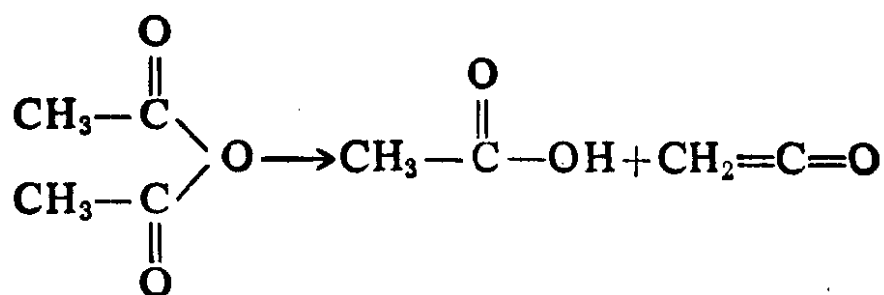
至于氢和溴的反应,虽然也属于链反应,但其反应速度不及上述生成氯化氢的反应剧烈,这也是由其反应机理决定的。该反应的历程可写成:

- (1) $\text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{Br}$
- (2) $\text{Br} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{H}$
- (3) $\text{H} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{Br}$
- (4) $\text{H} + \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$
- (5) $\text{Br} + \text{Br} \longrightarrow \text{Br}_2$

与 H_2 和 Cl_2 反应相比,在这个反应历程中多了一步反应(4)。但是由于这个基元反应消耗了不少反应性能活泼的 H 原子,而生成的却是反应性能较不活泼的 Br 原子,这就使整个反应的速度减慢了。

由此可见,各种化学反应的机理往往是很不相同的。为了便于讨论,一般按反应机理的复杂程度不同把反应分成下列几种类型:

(1) 简单反应 这类反应的机理十分简单,一般都是由反应物直接一步就生成产物。上述链反应中的各步基元反应都是简单反应。此外,由于化学键的重排而引起的异构化反应或分子内某一化学键的断裂而引起的分解反应,往往也是属于简单反应。例如,醋酸酐的气相分解反应:



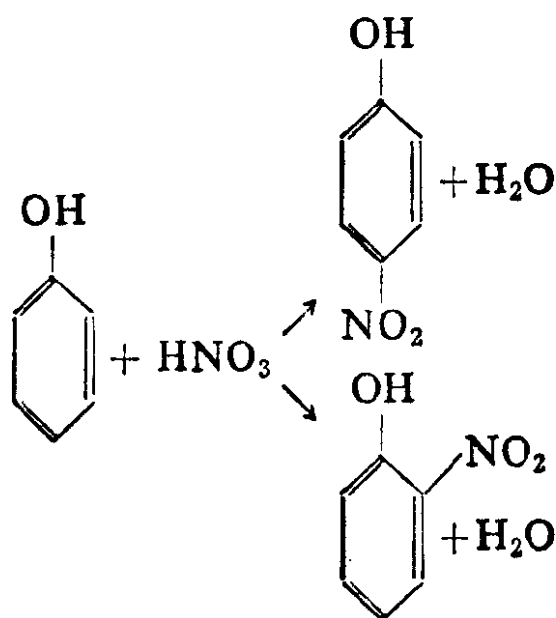
产物基本上是1:1的醋酸和乙烯酮，没有发现有 CH_4 和 H_2 生成，故认为是一个单分子分解的简单反应。

(2) 复杂反应 反应不是经过简单的一步就完成，而是要通过生成中间产物的许多步骤来完成，其中的每一步都是一个基元反应。常见的有对峙反应(或称可逆反应，与热力学中的可逆过程的含意完全不同)，平行反应和连串反应等。例如，

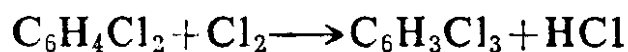
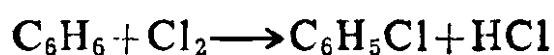
乙酸和乙醇的酯化是对峙反应：



苯酚和硝酸的硝化是平行反应：



苯和氯的氯化是连串反应：



广义的复杂反应还包括除简单反应之外的一切反应。由于链反应和多相反应从反应机理上看都具有特殊的规律性，故另列讨论。

(3) 链反应 这类反应从反应机理来看，往往是通过一些反

应性能比较活泼的原子或自由基使基元反应一个接一个地连续进行下去，直到反应物消耗殆尽。例如高分子化合物的一些聚合反应、石油的热裂过程、燃烧和爆炸等都属于链反应。

(4) 多相反应 这是指反应物直接在各种界面上进行的反应，例如常见的气-固相催化反应是研究得较多的一种多相反应。这类反应一般都具有复杂的反应机理，反应速度往往取决于反应物的扩散速度以及它们在表面上的吸附或表面反应速度。

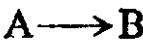
显然，上述对反应的分类是不严格的。大量的实验事实表明，大多数的化学反应都不是简单反应，而是复杂反应。迄今为止，完全弄清楚反应机理的化学反应为数很少，这主要是由于研究反应机理的实验技术满足不了要求，不能直接跟踪化学反应的进行，即观察不到反应是怎样一步一步地发生的。对于这点是不难理解的，因为我们所研究的分子或原子的线性大小约为 10^{-8} 厘米，分子间起反应实际所需的时间约 10^{-13} 秒，要直接观察一个分子与另一个分子发生反应的过程，就需要线性大小分辨能力达 10^{-9} 厘米，时间分辨能力达 10^{-14} 秒的实验手段。在激光出现之前，时间分辨率只能达到毫秒数量级，激光问世之后，现在则可达微微秒数量级，这对于研究化学变化的微观过程十分重要。试验结果表明，在一定条件下，激光可以表现为一种由数以万计的超短脉冲组成的系列，其中每一个超短脉冲的时间宽度可短到几万亿分之几秒 (10^{-12} 秒)，每两个脉冲之间的时间间隔一般为几十亿分之几秒。利用这样一个超短脉冲，可以以最快的速度以及在可以和激光脉冲宽度相比拟的时间内，将分子激发到某一微观过程的初始状态，并用继之而来的其它超短脉冲作为光源，对这一初始状态随时间变化的过程进行快速摄影。根据这一原则，已成功地发展出一种激光动态光谱技术，将它用于研究有机反应，可以揭示出分子的空间取向及其发生电荷转移的规律。近年来有人把分子束和激光结

合在一起，创建了激光诱导荧光法来研究分子的各种碰撞过程中进行能量传递及化学键断裂、生成的细节。目前已经能够利用在该实验中取得的数据来进一步对各种反应动力学理论进行验证，并为推动反应速度理论的发展提供实验依据。

当前，化学动力学正处在创建新的研究方法和运用量子化学成果来研究反应速度和反应机理的蓬勃发展阶段。可以预料，在不久的将来，人们可以根据自己的意愿去控制和调节化学反应速度。

§ 5-1 浓度对反应速度的影响

反应速度的表示法 对于在恒容体系中进行的反应，如在封闭反应器中的气相反应或液体体积不发生显著变化的液相反应，若其反应式为：



实验表明，在反应过程中，反应物A的浓度随时间的增加而减小，产物B的浓度则随时间的增加而增大，此种情况可用图 5-1 示意。化学反应速度通常用单位时间内反应物浓度的减少、或生成物浓度的增加来表示。由图看出，反应速度随时间而改变，所以应该用瞬时速度(r)，即浓度对时间的微商来表示：

$$r = \pm \frac{dc}{dt} \tag{5-1}$$

显然，反应速度就是对应于图 5-1 中曲线上某一点的切线斜率。为了使反应速度(r)取正值，对反应物来说，微商 $\frac{dc_A}{dt}$ 本身是负值，所以要在前面加

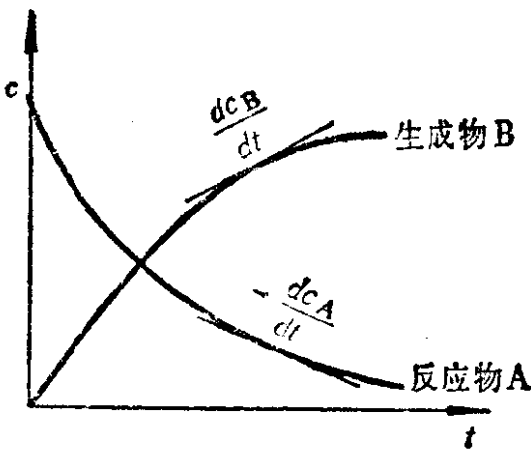
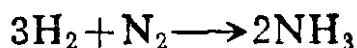


图 5-1 浓度随时间变化示意图

一负号，即用反应物浓度随时间的减少表示反应速度时

$$r = -\frac{dc_A}{dt}$$

可以举合成氨反应为例：



这个化学反应的速度可以有三种表示方法：

(1) 用反应物 H_2 浓度降低的速度表示： $-\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt}$

(2) 用反应物 N_2 浓度降低的速度表示： $-\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt}$

(3) 用产物 NH_3 浓度增加的速度表示： $+\frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt}$

上述三种表示反应速度的方法是任意的，一般是由实验中测定哪一种物质的浓度变化率最方便而定。但这三种表示式之间存在着定量的比例关系，这个比例关系是由反应式中各物质的反应系数的比值来确定的。例如，用 NH_3 的生成速度 $\frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt}$ 来表示反应速度时，由于每生成 2 克分子 NH_3 要消耗 1 克分子 N_2 ，故 NH_3 浓度的增加速度是 N_2 的消耗速度的二倍，即

$$-2\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt}$$

同理，每生成 2 克分子 NH_3 要消耗 3 克分子 H_2 ，故 NH_3 浓度的增加速度是 H_2 的消耗速度的 $\frac{2}{3}$ 倍，即

$$-\frac{2}{3}\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt}$$

由此可见，这三种反应速度表示式之间的关系为：

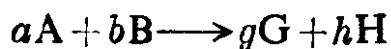
$$\frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt} = -2\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{2}{3}\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt}$$

或

$$\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt}$$

由上式看出, 各种不同的反应速度表示式之间的关系取决于反应式中的反应系数。

把上述例子推广, 对于任一个化学反应:



各种不同反应速度表示式之间的关系为:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_{\text{B}}}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dc_{\text{G}}}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dc_{\text{H}}}{dt}$$

显然, 采用不同物质的浓度变化率所表示的反应速度的数值也各不相同, 在相互换算时, 要注意到反应式中的系数。

测定反应速度的实验方法 反应速度的实验测定对研究反应的动力学和选择合适的反应条件是十分重要的。实验测定的主要内容是分析不同时间内反应物或产物的浓度。除了时间的测量外, 物质浓度的分析一般采用化学方法和物理方法两种。

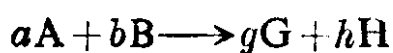
(1) 化学方法 此法的要点是在分析物质浓度时要使反应中止或将反应速度减至最小。为此, 当我们在不同时间从恒温浴中取出反应体系时, 先使体系骤冷、冲稀或加入阻抑剂, 然后进行分析, 这样可得到比较准确的结果。化学方法一般用于液相反应, 它的优点是设备简单, 操作方便。

(2) 物理方法 此法是基于测量与物质浓度变化相关联的一些物理性质的变化, 然后间接计算出反应速度。例如, 有一气相反应在恒温的封闭容器中进行, 若在反应过程中发生了分子数变化, 则体系的总压必相应地发生变化, 可以通过测量总压随时间的变化算得反应速度。物理方法的优点是可以不中止反应而进行迅速和连续的测定, 易于用自动记录仪测得大量数据。但是, 由于该方法测定浓度是通过间接的关系, 如果反应体系中有些副反应或微

• • •

量杂质对某些物理性质有较灵敏的影响,则容易引起较大的误差。通常被测量的物理性质有:气体的压力、体积,溶液的旋光度、折射率、光谱、电导和电动势等。

简单反应的反应速度和浓度的关系 对于由反应物直接一步就生成产物的简单反应来说,实验结果表明,在一定温度下反应速度与参加反应的各反应物浓度的乘积成正比,而各反应物浓度项的方次等于化学反应式中相应的反应系数。例如,有一化学反应,其反应式为:



则反应速度可表示为:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} \propto c_A^a c_B^b$$

或
$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^a c_B^b \quad (5-2)$$

式中的比例常数 k 称为反应速度常数,它等于各反应物浓度为 1 时的反应速度,因而 k 的数值与反应物的浓度无关,对给定的反应,在一定温度下, k 是个常数。我们把上式叫做质量作用定律,它既适用于简单反应,也适用于复杂反应中的任一基元反应。习惯上又把(5-2)式称为化学反应的速度方程式,或叫做化学反应的动力学方程式,它指明了反应速度与参加反应的物质(包括反应物和生成物)浓度之间的关系。由于大多数化学反应不是简单地一步就完成的,往往需要经过许多步骤,这样反应速度和反应物浓度之间的关系就可能比较复杂。因此,一个化学反应的动力学方程式必须由实验来确定。例如,在前面已提到过的碘、溴和氯与氢在气相中发生的反应,从总的反应式来看是很相似的,但实验表明它们都不是简单反应,实验测得它们的动力学方程式分别是:

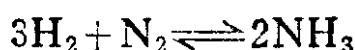
$$(1) \quad r = \frac{dc_{HI}}{dt} = k c_{H_2} c_{I_2}$$

$$(2) \quad r = \frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}$$

$$(3) \quad r = \frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k c_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} c_{\text{H}_2}$$

显然,这三个反应的动力学方程式有着十分不同的形式,氢碘反应与总的化学反应方程式是相应的,而氢溴反应,反应速度不但与反应物浓度有关,而且还与生成物 HBr 的浓度有关,从(2)式看出,生成物 HBr 对反应起阻抑作用。反应速度方程的这种差别是由于不同的反应机理引起的。

又如合成氨的反应式为:



由实验测得此反应在铁催化剂作用下的反应动力学方程为:

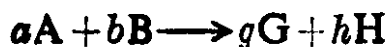
$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k P_{\text{N}_2} \frac{P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{\text{NH}_3}}$$

由此看来,对于一个给定的反应,仅仅知道化学反应式是不能预言反应速度与反应物浓度之间的关系的。而化学反应的动力学方程必须由实验确定。有时,由实验测得的反应速度方程式与质量作用定律给出的相一致,但据此并不能得出该反应是简单反应的结论,因为一个反应的机理是要经过多方面的实验考证才能最后确定,反应速度的测定只是其中的一种方法。由于动力学方程式可以为研究反应机理提供线索,而且在化学工程学中,它又是设计合适的反应器的重要依据,所以先讨论如何用实验方法来确定反应的动力学方程式。

有简单级数的反应 我们先讨论有简单级数的反应,一方面因为确实有些反应具有简单级数,它们的动力学方程式比较简单;另一方面对于复杂反应来说它们的各个基元反应也都是简单的一

级或二级反应。

如前所述，反应速度与反应物浓度之间的关系必须由实验测定才能写出化学反应的动力学方程式。如果在一定温度下实验测得下列反应



的反应速度和浓度的关系具有下面的简单形式，即

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta$$

这种动力学方程式在数学上比较容易处理。为了求得反应速度和浓度的关系，只要将上述微分式进行积分即可；而积分的难易取决于反应物浓度项上指数（ α 和 β ）的数值大小。在化学动力学中常将动力学方程式中各个反应物浓度项上的指数的总和称为反应级数，即

$$n = \alpha + \beta$$

这里的 n 为反应级数。如果 $n=1$ ，称为一级反应； $n=2$ ，称为二级反应； $n=3$ ，称为三级反应。有时也谈到对于某一反应物的级数，例如在上面的速度方程中，反应对 A 来说是 α 级反应，对 B 来说是 β 级反应。必须指出，简单反应的动力学方程式都是有简单级数的，但是有些复杂反应或链反应的动力学方程式也有简单级数，如五氧化二氮的分解反应



是一个复杂反应，反应由下面三个步骤组成：

1. $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$
2. $NO_2 + NO_3 \longrightarrow NO + O_2 + NO_2$
3. $NO + NO_3 \longrightarrow 2NO_2$

但经实验测定，反应速度的动力学方程式为：