

高等学校试用教材

物理化学

下册

吉林大学等校编

人民教育出版社

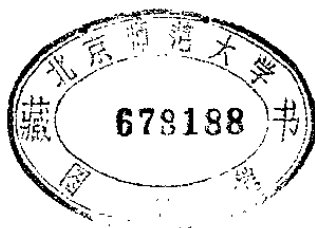
高等学校试用教材

物 理 化 学

下 册

吉林大学等校编

571.53.23



人民教育出版社

高等学校试用教材
物 理 化 学
下 册

吉林大学等校编

*

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北 京 印 刷 三 厂 印 刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 12 字数 287,000
1979 年 9 月第 1 版 1980 年 3 月第 1 次印刷
印数 00001—33,700
书号 13012·0377 定价 0.87 元

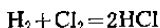
目 录

第七章 化学动力学	1
§ 1 几个基本概念	3
§ 2 浓度对化学反应速率的影响	5
§ 3 反应温度对反应速率的影响	24
§ 4 反应速率理论简介	39
§ 5 典型复杂反应的动力学分析	52
§ 6 探索反应机理的方法简介	79
§ 7 光化学及激光化学初步	87
第八章 催化作用基础	108
§ 1 催化剂的基本特性	108
§ 2 催化剂组成和中毒现象	117
§ 3 催化剂活性评价和宏观结构的测定	124
§ 4 多相催化反应动力学	151
§ 5 催化作用原理简介	175
第九章 电化学	212
一、电解质溶液	212
§ 1 溶液的电导	213
§ 2 当量电导及离子独立运动定律	216
§ 3 离子的电迁移与迁移数	219
§ 4 离子淌度	223
§ 5 电导测定的应用	226
§ 6 电解质溶液理论	228
§ 7 电解质溶液的活度	239
二、电化学平衡	245
§ 8 可逆电池	247
§ 9 电极电位	253
§ 10 可逆电极的分类	261
§ 11 浓差电池	262

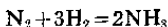
§ 12 电池反应热力学·····	267
§ 13 电动势测定的应用·····	274
三、不可逆电极过程·····	284
§ 14 极化现象·····	285
§ 15 电化学极化·····	291
§ 16 浓差极化·····	299
§ 17 金属的电沉积·····	306
§ 18 金属的腐蚀及防腐·····	312
第十章 表面现象及胶体溶液·····	332
一、表面现象·····	333
§ 1 表面自由能·····	334
§ 2 弯曲液面下的附加压力·····	338
§ 3 吸附现象·····	343
§ 4 表面活性剂及固体吸附剂的应用原理·····	354
二、胶体溶液·····	363
§ 5 溶胶的制备与净化·····	364
§ 6 溶胶的动力性质和光学性质·····	366
§ 7 胶粒的结构及电动现象·····	370

第七章 化学动力学

化工生产和化学的科研，其任务之一是为了满足人的需要而实现一些化学反应，并控制这些反应以恰当的速率进行。人们设计出来的化学反应在指定的条件下能不能发生？反应物的最高转化率可达多少？外部条件的改变对最高转化率的影响如何？这些问题是化学热力学可以给与预言的。但是，在科研和生产中，有些反应能较快地达到热力学所预期的最高转化率，而另外一些反应却不能。例如，热力学判明合成氯化氢的反应



当氢气和氯气的原料摩尔比为 1:1，25°C、常压下反应达到平衡时， H_2 和 Cl_2 的最高转化率几乎达百分之百。在工业生产中，该反应的原料转化率确近百分之百。但热力学判明氨的合成反应



当氮气和氢气原料摩尔比为 1:3、含惰气 10% 的原料气在 500°C、300 大气压下达达到平衡时，氨的摩尔百分含量可达 22.7%。而实际上在工业生产中，一般只达 15% 左右。

为什么有些反应能达到最高转化率，而有些反应却不能呢？关键在于化学反应进行的快慢即速率不同。前一类是速率较快的反应，能迅速到达化学平衡态，而后一类是速率较慢、达到平衡需时甚长的反应，而生产上从提高单位时间的产量考虑，往往不可能等化学平衡到来才分离产物，因此实际转化率较热力学预言的最高转化率要低。

化工生产中，反应进行的速率是相当重要的。例如，工厂的年

产量、日产量、反应器的生产率^①以及原料转化率的提高,都有赖于化学反应速率的提高。研究反应速率所遵循的规律,是具有实际意义及理论意义的课题。而化学反应的机理,或称历程,即反应物分子究竟经历了怎样的具体途径、步骤才变成了产物分子的,这与反应速率密切相关。因此,要深入地掌握反应速率的内在规律,又必须研究反应机理。

由于热力学的方法不考虑时间因素,不涉及变化途径而只考虑反应体系的始态和终态,因此,化学热力学对于解决反应速率及反应机理问题无能为力。探讨化学反应的机理、研究化学反应速率所遵循的规律以及一些外部条件对反应速率的影响,成为化学动力学的主要任务。在研究如何实现并控制化学反应方面,化学热力学及化学动力学是相辅相成、各不可缺的两大基础理论学科。

人们从大量的化工生产和科研实践中认识到,影响化学反应速率的因素很多。诸如反应物、产物浓度,反应温度,催化剂,溶剂,反应器材料、形状及大小,电磁场,超声波……等都是。而其中最重要的是反应物浓度、反应温度、催化剂等三个因素。本章重点从浓度及反应温度两因素的影响出发,讨论反应速率所遵循的规律,以及研究反应机理的基本方法。催化剂对反应速率的影响,留待第八章中做专门讨论。

学习化学动力学的基本知识,可以用来指导我们今后的化学实践。例如,化学动力学可以对如何加速反应以提高化工生产率及原料转化率,对如何阻止或减缓有害的化学反应诸如意外爆炸、药物变质、腐蚀锈蚀、橡胶老化……等提供指导意见。总之,化学动力学可以对如何更有效地控制化学反应,使为社会主义建设服务,提供科学的根据。

① 反应器生产率: 单位时间、反应器单位容积内生成产物的量。

§ 1 几个基本概念

1. 反应速率

化学反应进行的快慢, 可用单位时间内在单位体积中反应物消耗或产物生成的摩尔数 n 来衡量, 并且称它为速率。如果反应全过程中体系的总体积 V 不发生变化, 例如恒容反应器中进行的气相反应及体积变化可以忽略的溶液反应等情况, 则可用单位时间内反应物或产物的摩尔浓度 c 的变化来表示速率, 因为总体积 V 是恒量, 所以速率 $v = \frac{dn}{Vdt} = \frac{dc}{dt}$ 。这里采用微分形式是由于反应速率本身往往随时间而变化的缘故。

对某反应 $aA + bB \rightarrow gG + hH$ 来说, $-\frac{dc_A}{dt}$ 、 $-\frac{dc_B}{dt}$ 、 $\frac{dc_G}{dt}$ 、 $\frac{dc_H}{dt}$ 其中的任一个都可用来表示反应速率 v , 实际上采用其中较易测定者。

有几点说明:

(1) 反应速率不可能是负值。因此, 用反应物浓度随时间的变化率表示速率时, 因 dc_A 本身是负值, 所以需在 $\frac{dc_A}{dt}$ 前加负号, $-\frac{dc_A}{dt}$ 是具有正值的。

(2) 分别用 $-\frac{dc_A}{dt}$ 、 $-\frac{dc_B}{dt}$ 、 $\frac{dc_G}{dt}$ 、 $\frac{dc_H}{dt}$ 来表示速率, 其数值不一定相同。但因恒容条件下有

$$\begin{aligned} -dn_A : -dn_B : dn_G : dn_H &= -dc_A : -dc_B : dc_G : dc_H \\ &= a : b : g : h \end{aligned}$$

所以可得如下关系式:

$$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dc_G}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dc_H}{dt}$$

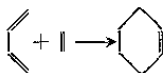
可以依据此式互相换算。

(3) 以 $\frac{dc}{dt}$ 表示的速率 v , 其因次是“浓度·时间⁻¹”, 常用“摩尔·升⁻¹·秒⁻¹”做单位。

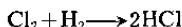
如上定义反应速率是有方便之处的。因与化工生产中反应器的生产率具有同一量纲, 可采用同一单位, 因此能方便地由反应速率的大小直接反映生产率的高低。

2. 基元步骤、简单反应和复杂反应

我们在生产和科研中遇到的化学反应, 例如用丁二烯及乙烯合成环己烯

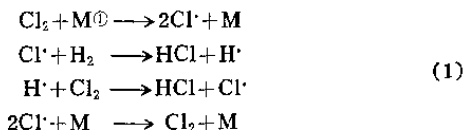


以及用氯气和氢气合成氯化氢



等等, 它们的机理有的简单些, 有的复杂些。

对于合成环己烯的反应来说, 微观上, 一个环己烯分子是由一个丁二烯分子和一个乙烯分子直接反应一步生成的, 没有其它中间变化, 因此, 这一反应的机理比较简单。但对于合成氯化氢的反应来说, 实际上, 并不是一个氯分子和一个氢分子直接化合、一步生成两个氯化氢分子。如果从微观的角度把这一反应的物质微粒所发生的每一步直接的变化记述于(1)式, 则可以看出, 整个反应是经过了四个步骤的:



① 式中M是只参加反应物微粒碰撞但不参加化学反应的其它分子, 只起带来和取走能量的作用。

因此这一反应的机理比较复杂。

如果我们把微观上由反应物微粒(可以是分子、原子、离子或自由基)一步直接实现的同一种化学变化集合起来,总称为一个基元步骤的话,则可以说,合成环己烯的反应只包含一个基元步骤,而合成氯化氢的反应共包含四个基元步骤。

凡只包含一个基元步骤的化学反应,叫作“简单反应”;凡包含两个或更多基元步骤的化学反应,叫作“复杂反应”。

习惯上也常说一个复杂反应是由几个简单反应所组成的。例如对于合成氯化氢的反应,既可以说它包含有如(1)式所示的四个基元步骤,也可以说它是由如(1)式所示的四个简单反应所组成的。

某一个基元步骤,或某一个简单反应在微观上的化学变化是由多少个反应物微粒直接参加的,这一数目称为该基元步骤或该简单反应的“反应分子数”,有



四及四以上分子反应迄今未发现过。借助于统计力学的结果知四及四以上分子反应存在的可能性极小。

§ 2 浓度对化学反应速率的影响

实践证明,反应物浓度对反应速率有影响,有的反应,除反应物浓度外,产物浓度对反应速率也有影响。即是说,反应速率 v 是浓度 c 的函数: $v=f(c_A \cdot c_B \cdots)$ 。为了便于研究它,我们在下面首先交待有关的基本知识。

1. 速率方程、动力学方程、反应级数 n 、速率常数 k 的意义

(1) 速率方程 化学反应速率 v 同反应物、产物浓度 c 的函数关系式

$$v = f(c_A, c_B, \dots)$$

称为反应的速率方程。经验表明,不少反应其速率方程具有

$$v = k c_A^f \cdot c_B^g \dots$$

的形式,其中 k, f, g 在一定条件下对给定反应是确定的常数。

(2) 动力学方程 反应物、产物浓度 c 同反应时间 t 的函数关系式

$$c = f(t)$$

称为反应的动力学方程。

速率方程和动力学方程都需要依据实验数据来确定,而且二者有着密切的联系。将速率方程积分,可得动力学方程;将动力学方程微分,可得速率方程,这将在第3节中详述。

速率方程只能告诉我们反应速率随反应物、产物浓度的递变情况,不能告诉我们浓度随时间的递变情况。而动力学方程可以解决后一问题。例如它能反映出要使反应物浓度降至某值共需反应时间多长,或反应进行了某时间之后,剩余反应物浓度为多少。

(3) 反应级数 n

(i) 什么叫反应级数 前已述及,不少化学反应的速率方程具有

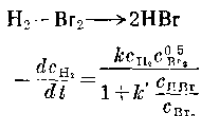
$$v = k c_A^f \cdot c_B^g \dots$$

的形式。式中浓度 $c_A, c_B, \dots$ 的指数 $f, g, \dots$ 分别称为该反应对物质 A、B、 $\dots$ 的级数。例如, $f=1$, 称该反应对 A 为 1 级, 余类推。而各浓度指数之和 $n=f+g+\dots$ 称为反应的总级数。例如, $n=2$, 称该反应为二级反应。余类推。

反应级数,不论是 f, g 或 n , 都是由实验数据来确定的常数,

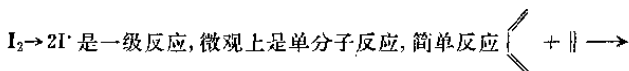
其值可以是零、简单正、负整数和分数。

对于速率方程较复杂、不能纳入 $v = kc_A^f \cdot c_B^g \cdots$ 形式的反应, 例如对



反应级数无意义。

(ii) 反应级数和反应分子数在概念上的差别 因为简单反应的级数常常与它所对应的微观反应的分子数相同。例如简单反应



$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 是二级反应, 微观上是双分子反应。所以不少人在初学动力学时, 分不清反应级数同反应分子数在概念上的差别。所明确于表7-1。

表 7-1 反应级数与反应分子数的差别

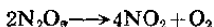
比较的结果 对象	项目	概念所属范围	定义或意义	各个不同反应中的允许值	对指定反应是否有固定值	是否肯定存在
反应级数		是对宏观化学反应包括简单反应和复杂反应而言的。	反应速率与浓度的几次方成正比, 就是几级反应。	可为零、简单正、负整数和分数。	可依反应条件不同而有所变化。	对速率方程不能纳入 $v = kc_A^f \cdot c_B^g \cdots$ 形式的复杂反应, 级数无意义。
反应分子数		是对基元步骤或简单反应所对应的微观化学变化而言的。	参加反应的反应物微粒数目。	只可能是·、二、三。	为固定值	任何基元步骤或简单反应所对应的微观化学变化, 肯定存在反应分子数。

(4) 速率常数 k 速率方程 $v = k c_A^x \cdot c_B^y \cdots$ 中的比例常数 k , 称为反应的速率常数。对于不同的反应, k 的数值各异; 对于指定的反应, k 是与浓度无关而与反应温度和催化剂等因素有关的数值。

由
$$k = \frac{v}{c_A^x \cdot c_B^y \cdots}$$

来看, k 在数值上等于各浓度均为 1 个单位时的反应速率, 因此有时也称 k 为“比速”。

需注意的是, 如果反应式中各物质的系数不一样, 采用不同物质的浓度变化率 $\frac{dc}{dt}$ 来表示反应速率时, 所得速率常数 k 的值也不一样。例如对于反应



速率方程可分别为

$$\begin{aligned} -\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} &= k_{\text{N}_2\text{O}_5} c_{\text{N}_2\text{O}_5} \\ \frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} &= k_{\text{NO}_2} c_{\text{N}_2\text{O}_5} \\ \frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} &= k_{\text{O}_2} c_{\text{N}_2\text{O}_5} \end{aligned}$$

因存在关系式

$$-\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = \frac{dc_{\text{O}_2}}{dt}$$

所以有

$$\frac{1}{2} k_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{1}{4} k_{\text{NO}_2} = k_{\text{O}_2}$$

究竟采用哪一个 k , 取决于表述的方便。遇有反应式中各物质系数不一样的情况, 所采用的速率常数 k 是以哪种物质为准的, 需加以明确区分。

另外, 需注意 k 是有单位的量。由

$$k = \frac{v(\text{摩尔} \cdot \text{升}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1})}{c_A^f \cdot c_B^g \cdots (\text{摩尔} \cdot \text{升}^{-1})^n}$$

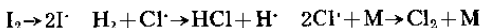
(n 为反应级数)来看, k 的单位是 $(\text{摩尔} \cdot \text{升}^{-1})^{1-n} \cdot \text{秒}^{-1}$, 或说 k 的因次是 $(\text{浓度})^{1-n} \cdot (\text{时间})^{-1}$ 。例如, k 的单位在一级反应中可为 秒^{-1} ; 在二级反应中可为 $\text{摩尔}^{-1} \cdot \text{升} \cdot \text{秒}^{-1}$ 。因此, 往往可以从所给的速率常数 k 的单位看出反应的级数是多少。

2. 简单反应的质量作用定律

在浓度对反应速率的影响方面, 人们总结出了一条规律——质量作用定律。“质量”二字, 此处意即浓度。该定律的内容是: “简单反应的速率, 与各反应物浓度以反应式中的计量系数为指数的幂的乘积成正比”。对简单反应 $aA + bB + cC \rightarrow \text{产物}$ ($a+b+c$ 不大于 3), 根据质量作用定律, 其速率方程为

$$v = k c_A^a c_B^b c_C^c \quad (7-1)$$

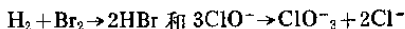
例如下述三个简单反应速率方程分别为



$$v = k c_{\text{I}_2} \quad v = k c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl} \cdot} \quad v = k c_{\text{Cl} \cdot}^2 c_{\text{M}}$$

对于简单反应为什么质量作用定律会成立呢? 这是因为简单反应的速率是和单位时间、单位体积内所进行的反应物分子的碰撞次数成正比, 碰撞次数显然与单位体积内反应物分子数目多少、或说与反应物浓度密切相关。根据分子运动论推算, 具体的关系正是“与反应物浓度以计量系数为指数的幂的乘积成正比”。其数学式将在碰撞理论中作介绍。

质量作用定律只适用于简单反应, 不适用于复杂反应。例如对于复杂反应



若生硬搬用质量作用定律, 导出的速率方程是

$$v_{\text{H}} = k c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2} \text{ 和 } v_{\text{Cl}} = k c_{\text{ClO}^-}^3$$

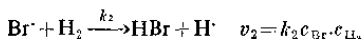
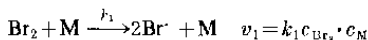
然而通过实验确定的却是

$$v_{\text{实}} = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{0.5}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}}}} \text{ 和 } v_{\text{理}} = k c_{\text{O}_2}^2$$

实践是检验真理的标准。推导所得结果与实验所得不一致,显然前者是错误的。

当发现某反应的速率方程按质量作用定律导出与实验测出者不一致时,即可肯定该反应是复杂反应;但二者如果一致,则该反应有可能是而并非必然是简单反应。

虽然质量作用定律不适用于复杂反应,但对于组成复杂反应的各简单反应却是适用的。例如对 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ 机理中所包含的几个简单反应按质量作用定律写出其速率方程



.....

这些速率方程是正确的,与实验结果一致。

质量作用定律很有用处,它不但能对简单反应直接根据反应式的形式决定速率与反应物浓度间的函数关系形式,而且能对确定反应机理的工作提供线索。后一内容详见 § 6。

3. 反应级数 n 、速率常数 k 的测定和动力学方程、速率方程的确立

有了质量作用定律,是否就足以确定各化学反应的速率与浓度之间具体的函数关系了呢?这是远远不够的。因为,一则本定律只适用于简单反应不适用于复杂反应,但该定律本身不能指出哪些反应是简单反应;二则即使对简单反应,本定律也不能回答速率方程中速率常数 k 的值是多少。

那么,怎样确定一个反应的级数 n 、速率常数 k 及动力学方程、

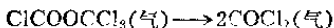
速率方程呢？实际上，都是依靠动力学的实验数据总结而得。下面仅介绍动力学数据的实验测定以及具有简单形式的零、一、二、三级反应速率方程和动力学方程的确定方法。

(1) 动力学数据的化学及物理测定方法 动力学的实验数据，一般是分析、测定不同时刻 t 的反应物或产物的浓度 c ，得到一系列的 $c-t$ 数据。就分析浓度的方法来区分，有化学法和物理法两种。

(i) 化学法 一般用在溶液反应中，采用容量法，例如滴定法来分析浓度。用化学法分析各指定时刻的浓度，要求操作迅速，应将被分析样品自反应体系取出后，立即用骤冷、冲稀、加阻化剂、取走催化剂等方法使化学反应停止进行，否则测得值将不是指定时刻的浓度。化学法的优点是能直接给出不同时刻浓度的绝对数值；缺点是实验操作比较费事。

(ii) 物理法 测量反应体系混合物的某些与浓度呈单值关系的物理量随时间的变化，然后折算成不同时刻的浓度值。这些物理量，常常是反应体系混合物的恒容压力、恒压体积、粘度、导热率、旋光度、折光率、电导、电动势、介电常数、吸收光谱、以及质谱、色谱信号等。物理法的优点是比化学法应用方便、迅速。物理法取样甚少，甚至可以不从反应体系中取样，又能利用连续测定和自动记录的装置；缺点是使用仪器较多时受干扰的因素也多，可能扩大实验误差。

利用物理法时，首先要找出所测物理量与反应物或产物浓度之间的数量关系。例如，对在定容反应器中进行的氯代甲酸三氯甲酯分解为光气这一气体反应，记录反应物初始压力 P_0 ，然后连续记录不同时刻体系的总压力 P_t ，就可方便地折算出不同时刻反应物分压 $P_{\text{酯}}$ 和产物分压 $P_{\text{光}}$ 。因为该反应体系每减少一个反应物分子的同时增加两个产物分子，即净增加一个气体分子，



$$t=0 \text{ 时} \quad P_{\text{总}}=P_0 \quad P_{\text{光}}=0$$

$$t=t \text{ 时} \quad \text{体系压力净增 } \Delta P = P_{\text{总}} - P_0$$

$$\begin{aligned} P_{\text{总}} &= P_0 + \Delta P & P_{\text{光}} &= 2\Delta P \\ &= 2P_0 - P_{\text{光}} & &= 2(P_0 - P_{\text{光}}) \end{aligned}$$

而定容情况下,各气体分压大小,就能代表其浓度的相对大小。

(2) 各级反应的特点 要利用 $c-t$ 数据确立动力学方程、速率方程——其中主要的工作是确定级数 n 和速率常数 k 的值——首先要研究各级反应的特点。我们以比较简单而又常见的一级反应和二级反应为例,介绍分析各级反应特点的方法。

(i) 一级反应的特点 速率 $-\frac{dc}{dt}$ 与反应物浓度 c 的一次方成正比,叫一级反应。其速率方程的通式为

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (1)$$

将(1)式移项积分, $\int -\frac{dc}{c} = \int k dt$, 得到

$$-\ln c = kt + B$$

积分常数 B 可由 $t=0$ 时 $c=c_0$ 的关系确定为 $B = -\ln c_0$, 因此,一级反应的动力学方程通式为

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \text{ 或 } \log \frac{c_0}{c} = \frac{k}{2.303} t \quad (2)$$

由此可得

$$\log c = -\frac{kt}{2.303} + \log c_0 \quad (3)$$

及

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{c_0}{c} \quad (4)$$