

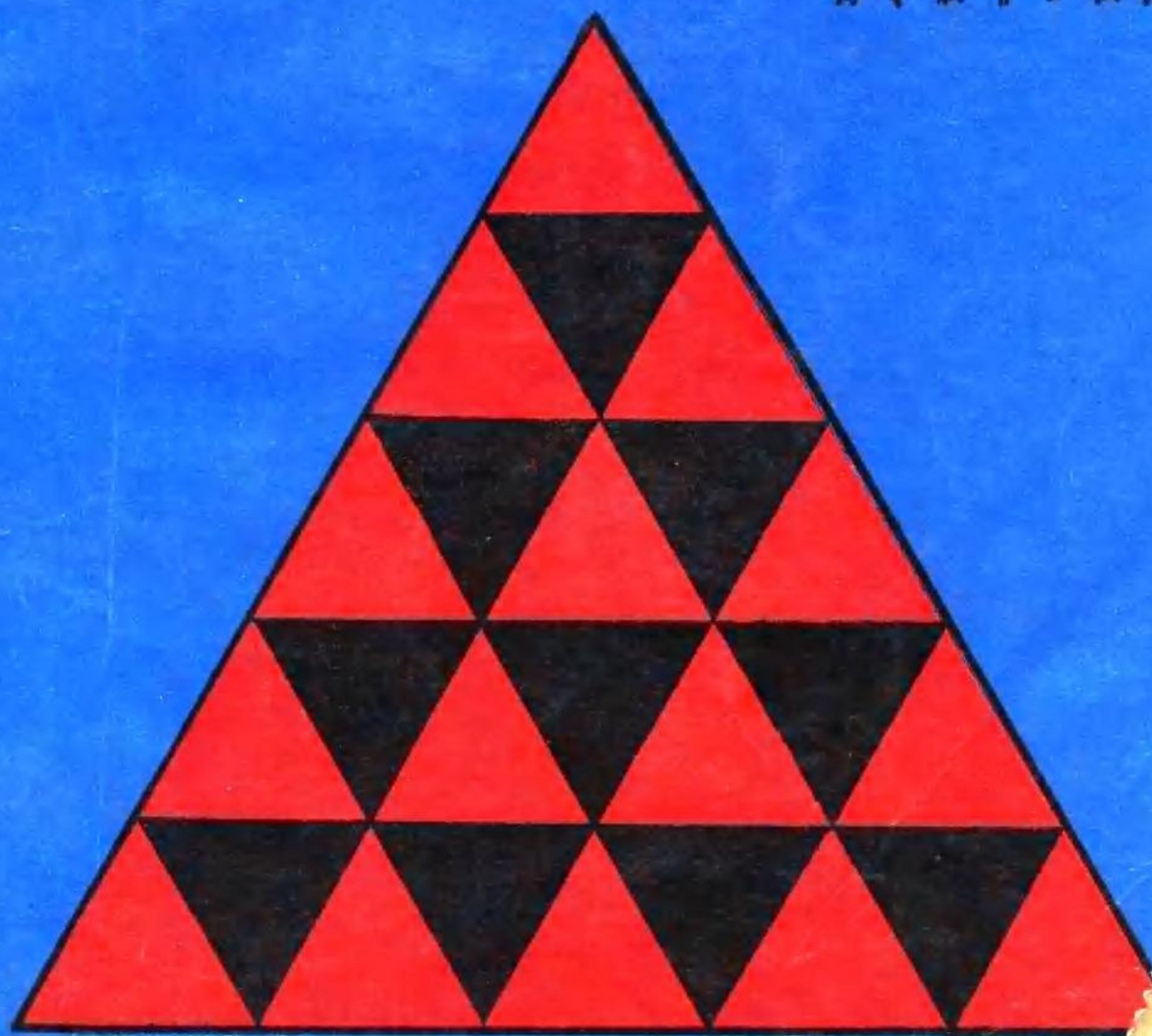
高等学校教材

物理化学

(第三版) 下册

上海师范大学 河北师范大学 华中师范大学 华南师范大学 河南师范大学 合编

高等教育出版社



▲WULI HUAXUE

084.14.2

高等学校教材

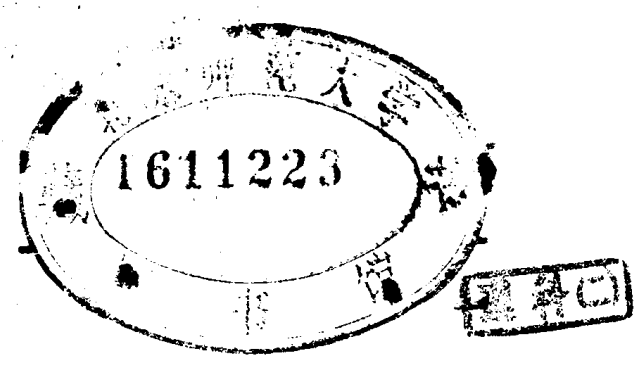
物 理 化 学

(第三版)

下 册

上海师范大学 河北师范大学 华中师范大学 合编
华南师范大学 河南师范大学

1245/116



高等教育出版社

内 容 简 介

本书是在1985年出版的《物理化学》第二版的基础上进行修订的。全书采用了国际单位制(SI)为基础的法定计量单位,适当更新了部分内容,并增加了例题、思考题和练习题的数量。上册共六章包括热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相平衡和统计热力学初步。下册共六章包括化学动力学、电解质溶液、可逆电池、不可逆电极过程、表面现象、胶体及大分子溶液。

本书不仅适用于师范院校的物理化学课程的教学,而且对其他理工院校的有关师生也有很好的参考价值。

(京) 112号

高等学校教材

物 理 化 学

(第三版)

下 册

上海师范大学 河北师范大学 华中师范大学 合编
华南师范大学 河南师范大学

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省三河科教印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 16.5 字数 374,000

1991年11月第3版 1992年4月第2次印刷

印数 4351—7201

ISBN 7-04-003298-8/O·1002

定价 4.70 元

下 册 目 录

第七章 化学动力学	273
§ 7-1 反应速率及其测定	274
§ 7-2 反应物浓度对反应速率的影响	275
§ 7-3 反应级数的确定	284
§ 7-4 基元反应、反应分子数.....	289
§ 7-5 对峙反应、平行反应、连串反应	291
§ 7-6 链反应	298
§ 7-7 快速反应的研究方法	303
§ 7-8 温度对反应速率的影响	306
§ 7-9 反应速率理论	313
§ 7-10 分子反应动力学.....	327
§ 7-11 反应机理的确定.....	330
§ 7-12 溶液中的化学反应.....	333
§ 7-13 光化反应.....	337
§ 7-14 催化作用.....	347
*§ 7-15 热裂法制乙烯的动力学分析.....	369
本章总结	371
习题	372
第八章 电解质溶液	378
§ 8-1 电解质溶液的电导和测定方法	378
§ 8-2 离子的电迁移和迁移数	384
§ 8-3 极限迁移数、离子淌度与离子电导.....	387
§ 8-4 强电解质溶液的理论	390
§ 8-5 强电解质溶液的导电理论	397
§ 8-6 离子的水化(溶剂化)作用	399
本章总结	401
习题.....	402
第九章 可逆电池	404
§ 9-1 可逆电池和不可逆电池	404
§ 9-2 可逆电池的表示方法和电池电动势的测定	405
§ 9-3 可逆电池的热力学	409
§ 9-4 电极-溶液界面电势差.....	412
§ 9-5 电极电势的能斯特方程	414
§ 9-6 可逆电极的种类	415
§ 9-7 各类电池电动势的计算	419
§ 9-8 液体接界电势与盐桥	423
§ 9-9 电池电动势测定的应用	425

本章总结	431
习题	431
第十章 不可逆电极过程	434
§ 10-1 双电层结构	434
§ 10-2 电极的极化	436
§ 10-3 电化学极化	440
§ 10-4 浓差极化	447
§ 10-5 金属的腐蚀和防腐蚀	450
§ 10-6 电解时的电极反应	455
§ 10-7 化学电源	461
本章总结	464
习题	465
第十一章 表面现象	467
§ 11-1 表面能、表面张力	467
§ 11-2 界面的热力学性质	469
§ 11-3 弯曲表面现象	471
§ 11-4 溶液的表面吸附、表面活性物质	474
§ 11-5 几种重要的界面现象及表面活性剂的作用	482
§ 11-6 溶液中固体表面的吸附	488
本章总结	490
习题	491
第十二章 胶体及大分子溶液	493
§ 12-1 胶体分散体系的特性	493
§ 12-2 溶胶的制备与净化	394
§ 12-3 溶胶的光散射现象	496
§ 12-4 分散体系的动力性质	498
§ 12-5 电动现象及胶团结构	502
§ 12-6 胶体的聚沉和稳定性的 DLVO 理论	507
§ 12-7 大分子化合物溶液的特征	512
§ 12-8 大分子溶液的非理想性	513
§ 12-9 大分子溶液的渗透压和唐南平衡	514
§ 12-10 大分子溶液的粘度	519
§ 12-11 盐析和胶凝	521
本章总结	522
习题	523
索引	525

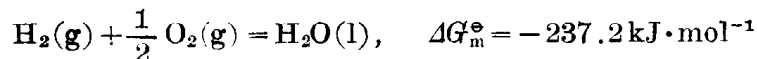
第七章 化学动力学

化学动力学(chemical kinetics)是研究化学反应速率及反应机理的科学, 是一门在生产实践和科学理论上都有非常重要意义的科学。

研究化学反应速率及影响速率的规律,其目的是为了控制和加速化工生产过程,为人类更好地服务。例如合成氨反应,在常温常压下反应速率很慢,几乎得不到氨。经过合成氨反应动力学规律的研究,发现在铁触媒作用下,温度在 720~770 K 及高压时,反应能较快地进行,因而在这个基础上建立起现代合成氨工业。但一些对我们不利的反应,如铁的生锈、橡胶或塑料的老化、染料的退色等,则希望反应速率尽可能慢些,减少损失。

要掌握反应的规律,必须研究反应机理,即化学变化的具体过程及途径。例如常温常压下合成氨,理论上是可能的,但速率很慢。为使反应加快,关键在于选择最合适的催化剂和选择最合适的反应途径。如目前正在研究的生物固氮,弄清固氮酶的结构,找出结构变化与反应能力的关系,就有可能实现人工的化学模拟,在常温常压下合成氨。

化学动力学和化学热力学不同。热力学只考虑反应的始态和终态,不管反应的过程,只能告诉我们反应的可能性、方向及限度,至于反应的速率、过程的机理,热力学是无法回答的。例如在 298 K 时



根据热力学的计算,这一反应发生的趋势很大,但却不能表明反应以多大速率进行。实际上,在一般温度下,此反应几乎不会发生。要想解决在什么条件下才能实现反应的问题,必须进行动力学研究。只有通过这类研究,找到实现反应的条件以后,才能全面地解决实际问题。例如上述反应,如果把温度升高到 700 K,它便会以爆炸的方式快速进行。

化学动力学的研究,始于上一世纪后半叶,当时主要是从唯象的角度进行研究,建立起宏观动力学。本世纪上半叶,着重进行基元反应速率和链反应的研究,使化学动力学由宏观反应动力学逐步向微观反应动力学过渡。五十年代以来,闪光光解技术、分子束技术、激光技术等的应用,使快速反应和反应动态学建立和发展起来,人们已可以研究不同量子态的反应物转化为不同量子态产物的速率及其过程的细节,化学动力学已发展到微观领域的新阶段。

然而,影响反应速率的因素是很多的,除浓度、温度、介质、催化剂外,在某些情况下,光照、少量杂质、甚至容器的形状大小都会有不同程度的影响。因而目前还不可能满意地对千变万化的动力学现象作出定量解释,从物质结构方面去了解反应能力的研究也很不深入。动力学的理论和实验技术,都存在着一系列疑难问题有待解决。

§ 7-1 反应速率及其测定

一、反应速率 (reaction rate)

等容体系中进行的化学反应, 反应速率 r 通常用一种反应物或产物的浓度在单位时间内的改变来表示。这种改变对于反应物来说是减少, 对于产物来说是增加 (见图 7-1 所示)。当

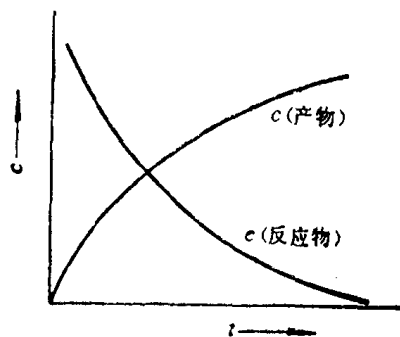
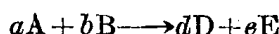


图 7-1 反应物、产物的浓度 c 随时间 t 的关系

外界条件不变时, 反应速率并不是不变的, 而是随时间而变化的。因此反应速率通常采用微商的形式表示。例如下列反应



若用反应物的消耗速率来表示, 则有

$$-\frac{dc_A}{dt} \quad \text{和} \quad -\frac{dc_B}{dt}$$

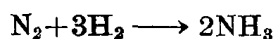
因反应物的浓度随时间增加而减少, 故加“ $-$ ”号 (负号), 使所得速率恒为正值。

若用产物的生成速率来表示, 则有

$$\frac{dc_D}{dt} \quad \text{和} \quad \frac{dc_E}{dt}$$

显然, 当反应的有关物质的计量系数互不相等时, 上述各式所表示的速率之间并不等值, 但根据化学计量方程式, 它们之间应有一定的比例关系。

例如合成氨反应:



由于每生成 $2 \text{ mol } NH_3$, 需要消耗 $1 \text{ mol } N_2$ 和 $3 \text{ mol } H_2$, 故 NH_3 的生成速率应该是 N_2 消耗速率的二倍, 是 H_2 消耗速率的 $\frac{2}{3}$ 倍。即

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

或

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

由此可见我们可以选用反应中任何一种物质浓度的变化率来表示该反应的速率, 通常采用容易测定的那种物质的浓度变化率来表示反应速率。由于采用不同物质的浓度变化率来表示时, 反应速率的数值各不相同, 这给人们带来不便。如果采用反应进度 ξ 对时间的变化率来表示, 则可消除这种不便, 定义:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} \quad (7-1)$$

式中, $\dot{\xi}$ 称为真实反应速率, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

若反应体系的体积为 V , 可把反应速率 r 定义成单位体积中, 反应进度随时间的变化率, 即

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (7-2)$$

或

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \quad (7-3)$$

因对于反应

$$0 = \sum_i \nu_i B$$

有

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

式中 n_B 代表物质 B 的物质的量, 代入 (7-3) 式得

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{\nu_B dt}$$

对恒容体系, 则

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (7-4)$$

式中 ν_B 是物质 B 的化学计量系数。对于反应物 ν_B 为负, 对于生成物 ν_B 为正。例如反应



$$r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dc_E}{dt} \quad (7-5)$$

这时, 反应速率无论选用何种物质表示, 其数值都相同, 但必须列出相应的计量方程式。

二、反应速率的测定(determination of reaction rate)

要确定一个反应的速率, 就必须测定不同时刻的反应物或产物的浓度, 测定物质浓度可以有化学法和物理法两种。

化学法: 利用化学分析法来测定反应中某时刻各物质的浓度, 必须使取出的样品立即停止反应的进行, 否则测定的浓度并非是指定时刻的浓度。使反应停止的办法有骤冷、冲稀、加入阻化剂、或除去催化剂等。究竟使用哪一种方法, 要针对具体问题, 选用最适当、最简便的方法。化学法的优点是能直接得出不同时刻浓度的绝对值。

物理法: 通过物理性质的测定求出反应物或产物的浓度, 例如测定体系的旋光度、光密度、折光率、电导、电动势、粘度、导热率、介电常数、吸收光谱、压力或体积的改变等。此法较化学法迅速、方便, 并且可制成自动的连续记录装置, 以记录某物理性质在反应中的变化。但由于此法不能直接测量浓度, 所以首先要找出浓度与被测物理性质之间的数量关系。

同一反应在不同的条件下, 反应速率会有明显的差别。浓度、压力、温度、催化剂等都是影响反应速率的重要因素, 下面我们将分别加以讨论。

§ 7-2 反应物浓度对反应速率的影响

一、速率方程式和速率常数

表示反应速率和浓度关系的方程式, 称为速率方程式(rate equation)。例如酯在碱性溶

液中的皂化反应



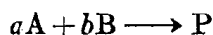
实验确定速率方程式为

$$r = k c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (7-6)$$

式中 k 称为反应速率常数 (rate constant) 或比速率, 它的意义是各反应物的浓度等于 1 时的反应速率, 其值大小和反应物浓度无关, 而决定于温度、反应物的本性和溶剂等。对于一个给定的反应, 在一定的温度和条件下是一个常数。

二、反应级数

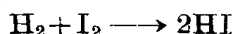
对某一反应



若根据实验确定其速率方程式为

$$r = k c_{\text{A}}^{\alpha} c_{\text{B}}^{\beta} \quad (7-7)$$

式中浓度 c_{A} 、 c_{B} 的指数 α 、 β 称为反应对 A、B 的分级数。所有浓度项的指数的总和 $n = \alpha + \beta$ 称为反应的总级数, 一般称为反应级数。例如反应

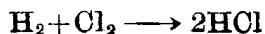


根据实验测定速率方程式为

$$r = k c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} \quad (7-8)$$

反应对氢和碘都是一级, 而总反应级数却为二级。

反应级数除了有整数如一级、二级、三级等, 还可以有分数、零、甚至负数, 这都是由实验测定的。例如反应

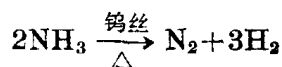


速率方程式为

$$r = k c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

此反应为 1.5 级。

NH_3 在钨丝上分解



速率方程式为

$$r = k p_{0(\text{NH}_3)} = k$$

为零级反应。

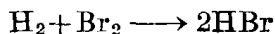
NH_3 在铁催化剂上分解, 速率方程式为

$$r = k \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

则总反应级数为 -0.5 级。

总之, 反应的级数是根据实验的结果确定的, 并不能从化学计量方程式简单地推得。有些

反应的实验速率方程式更加复杂,例如



反应的速率方程式为

$$r = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}$$

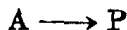
在这里,再去追问反应级数的数值就没有意义了。下面我们按照反应级数的动力学分类来讨论具体反应。

三、一级反应

凡是反应速率与反应物浓度的一次方成正比的反应,称为一级反应 (first order reaction), 其速率方程式为

$$r = k_1 c$$

若某一级反应的化学计量方程式为



则可用反应物 A 的浓度的减小速率表示反应速率,故有

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (7-9)$$

移项积分

$$-\int \frac{dc}{c} = \int k_1 dt$$

或

$$\int d \ln c = -\int k_1 dt$$

$$\ln c = -k_1 t + B \quad (7-10)$$

式中 B 为积分常数,其值可由起始条件求得,当 $t=0$ 时,

$$c = c_0$$

c_0 是反应物的起始浓度。代入 (7-10) 式得

$$\ln c_0 = B$$

再将 B 代入 (7-10) 式

$$\ln c = -k_1 t + \ln c_0$$

$$\boxed{k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}} \quad (7-11)$$

或

$$c = c_0 e^{-k_1 t} \quad (7-12)$$

以上三式皆为速率方程 (7-9) 的积分式,有时亦称为动力学方程式。

据上所述,一级反应的特点有:

1. 根据 (7-10) 式,以 $\ln c$ 对 t 作图应得一直线(如图 7-2 所示),其斜率等于速率常数的

负值($-l_1$)。

2. 用实验测定任意时刻 t 的浓度 c , 代入(7-11)式, 即可得到反应速率常数 k_1 。若时间的单位为秒, 则反应速率常数 k_1 的单位为 s^{-1} 。

3. 根据(7-12)式, 对于一个给定反应,

$$\frac{c}{c_0} = e^{-k_1 t}$$

只要 t 相同, $\frac{c}{c_0}$ 则为定值。

设 $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2}$ (即反应物浓度消耗一半), 代入(7-12)式得

$$\frac{1}{2} = \exp(-k_1 t_{\frac{1}{2}})$$

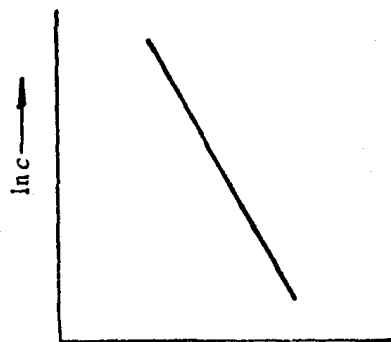


图 7-2 一级反应 $\ln c-t$ 图

时间 $t_{\frac{1}{2}}$ 表示反应物浓度消耗了一半所需的时间, 称为半衰期, 对上式取对数得

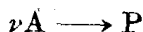
$$\ln \frac{1}{2} = -k_1 t_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.6932}{k_1} \quad (7-13)$$

由此可见, 一级反应的半衰期和反应物的浓度无关, 而是由速率常数决定。当温度一定时, 一个给定的一级反应的半衰期是一个常数, 这个特征常数可作为判别一级反应的依据。

所有放射性元素的蜕变, 都是一级反应。分子内重排列反应和一些复杂结构分子的热分解反应等, 也是一级反应。

对于一级反应, 若反应的计量方程式为



则

$$r = -\frac{1}{\nu} \frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

或

$$-\frac{dc_A}{dt} = \nu kc_A \quad (7-14)$$

和(7-9)式相比, 可以看出

$$k_1 = \nu k \quad (7-15)$$

因而, 有关一级反应的有关动力学方程式将变换为

$$\ln c = -\nu kt + B \quad (7-16)$$

$$k = \frac{1}{\nu t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (7-17)$$

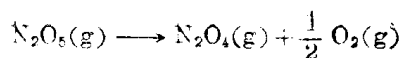
$$c = c_0 \exp(-\nu kt) \quad (7-18)$$

半衰期为

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.6932}{\nu k} \quad (7-19)$$

例 1 N_2O_5 的热分解反应

• 278 •



在 328.1 K 时, 测得反应体系的压力增加值和时间的关系如表 7-1。

表 7-1 328.1 K 时 N_2O_5 气相分解反应体系的 Δp

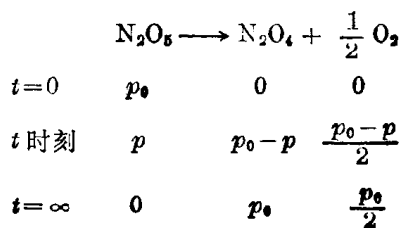
$\frac{t}{\text{s}}$	223	343	463	583	703	823	943	1063	1303	∞
$\frac{\Delta p}{\text{kPa}}$	12.7	18.0	22.4	26.1	29.0	31.5	33.6	35.4	38.1	44.1

试根据上述数据证实此反应为一级反应。

解 根据 $p=cRT$ 的关系, 可用分压比代替浓度比, 根据(7-11)式有

$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{p_0}{p} = k_1 t$$

式中 p_0 为 N_2O_5 的起始压力, p 为时间 t 时的分压。实验直接观测到的是压力的变化值 Δp , 而不是 p 值, 故需找出二者的关系。根据反应式



可以看出

$$\Delta p = \left[p + (p_0 - p) + \frac{1}{2}(p_0 - p) \right] - p_0 = \frac{1}{2}(p_0 - p)$$

故

$$p = p_0 - 2\Delta p$$

当 $t = \infty$, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 完全分解为 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 和 O_2 , 从化学计量反应式可以看出, 此时体系的总压为

$$p_{\infty} = \frac{3}{2} p_0$$

因此有

$$\Delta p_{\infty} = p_{\infty} - p_0 = \frac{3}{2} p_0 - p_0 = \frac{1}{2} p_0$$

或

$$p_0 = 2\Delta p_{\infty}$$

于是

$$p = p_0 - 2\Delta p = 2\Delta p_{\infty} - 2\Delta p$$

据此

$$\ln \frac{p_0}{p} = \ln \frac{2\Delta p_{\infty}}{2\Delta p_{\infty} - 2\Delta p} = k_1 t$$

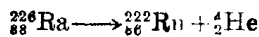
或

$$-\ln \left(1 - \frac{\Delta p_0}{\Delta p_{\infty}} \right) = k_1 t$$

其中 $\Delta p_{\infty} = 44.1 \text{ kPa}$ (见表 7-1)。故以 $-\ln \left(1 - \frac{\Delta p_0}{\Delta p_{\infty}} \right)$ 对 t 作图应为直线 (见图 7-3), 从其斜率可求出 k_1 值:

$$k_1 = 1.53 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

例 2 已知 $^{226}_{88}\text{Ra}$ 的半衰期为 1590 年, 求此一级反应的速率常数, 并计算 1 mg 镭的放射性强度为多少 Bq (贝可勒尔)? 已知 1 Bq 等于每秒有一次核衰变。



解

$$k_1 = \frac{0.6932}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = 1590 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60 = 5.01 \times 10^{10} \text{ s}$$

$$k_1 = \frac{0.6932}{5.01 \times 10^{10}} = 1.38 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

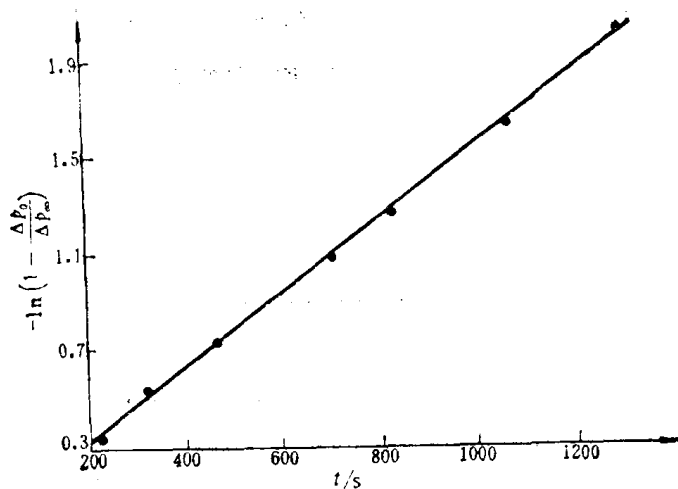


图 7-3 $-\ln\left(1 - \frac{\Delta p_0}{\Delta p_\infty}\right)$ 对 t 图

1 mg 镭中含有的原子数为

$$N_{\text{Ra}} = \frac{6.023 \times 10^{23}}{226 \times 10^3} = 2.67 \times 10^{18} \text{ 个}$$

每秒钟内衰变的镭原子数为

$$r = -\frac{dN_{\text{Ra}}}{dt} = kN_{\text{Ra}} = 3.68 \times 10^7 \text{ 次} \cdot \text{s}^{-1} = 3.68 \times 10^7 \text{ Bq}$$

即 1 mg 镭的放射性强度为 $3.68 \times 10^7 \text{ Bq}$ 。

四、二级反应

凡是反应速率与反应物的浓度的平方(或两种物质浓度的乘积)成正比的反应,称为二级反应(second order reaction)。二级反应是比较普遍的,例如氢和碘蒸气的化合、碘化氢的热分解、酯化反应、烯烃加成反应、硝基苯的硝化反应等都是二级反应。

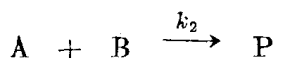
二级反应的速率方程式为

$$r = k_2 c_A c_B \quad (7-20)$$

或当 $c_A = c_B$ 时,

$$r = k_2 c^2 \quad (7-21)$$

若总反应式为



反应开始时的浓度 $a \quad b \quad 0$

反应 t 时间后的浓度 $a-x \quad b-x \quad x$

现以产物 P 的生成速率表示反应速率, 则有

$$r = \frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x) \quad (7-22)$$

设 A 和 B 的起始浓度相等即 $a=b$, 则上式化为

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2$$

移项积分

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k_2 dt$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \quad (7-23)$$

或

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$$

$$\boxed{k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}}$$
(7-24)

设 $x = \frac{a}{2}$, $t = t_{\frac{1}{2}}$ (即半衰期) 代入上式得

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2} \frac{\frac{a}{2}}{a\left(a - \frac{a}{2}\right)}$$

$$\boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 a}} \quad (7-25)$$

据上所述, 二级反应的特征是

1. 从 (7-23) 式可知, 以 $\frac{1}{a-x}$ 对 t 作图应得一直线, 直线的斜率等于速率常数 k_2 , k_2 的单位通常为 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2. 二级反应的半衰期与起始浓度成反比。这可作为判断二级反应的依据。

当 $a \neq b$ 时, 其速率方程式为

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x)$$

移项得

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt$$

积分

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t k_2 dt$$

$$\text{左边} = \frac{1}{b-a} \left(\int_0^x \frac{dx}{a-x} - \int_0^x \frac{dx}{b-x} \right) = \frac{1}{b-a} \ln \left(\frac{b-x}{a-x} \right) \Big|_0^x$$

$$= \frac{1}{b-a} \left(\ln \frac{b-x}{a-x} - \ln \frac{b}{a} \right) = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

故有

$$k_2 t = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (7-26)$$

或

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a} + \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} \quad (7-27)$$

由此可见, 以 $\ln \frac{(a-x)}{(b-x)}$ 对 t 作图可得一直线, 由其斜率可求得速率常数 k_2 值。 k_2 的单位为 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

五、三级反应

凡是反应速率与反应物浓度的三次方(或三种物质浓度的乘积)成正比的反应, 称为三级反应(third order reaction)。

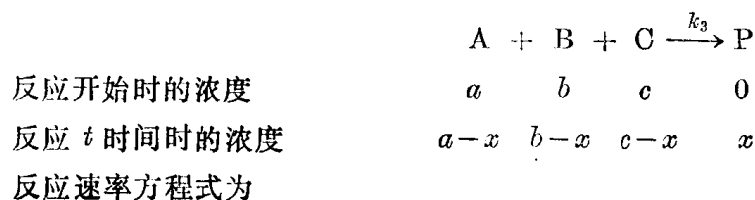
三级反应的速率方程式为

$$r = k_3 c_A c_B c_C \quad (7-28)$$

或当 $c_A = c_B = c_C$ 时

$$r = k_3 c^3 \quad (7-29)$$

从产物的生成速率来看



$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(b-x)(c-x) \quad (7-30)$$

设 A、B 和 C 的起始浓度相同, 即 $a=b=c$, 上式化为

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3 \quad (7-31)$$

移项积分

$$\int_0^a \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k_3 dt$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

(7-32)

k_3 的单位为 $\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

设 $x = \frac{a}{2}$ 、 $t = t_{\frac{1}{2}}$ 代入上式得半衰期为

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k_3 a^2}$$

(7-33)

三级反应是比较少见的。现知气相中的三级反应只有五个, 而且都与 NO 有关; 而溶液中的三级反应则比气相中为多, 例如在乙酸或硝基苯溶液中含有 $\text{O}=\text{C}$ 链不饱和化合物的加成作用常为三级反应。

六、零级反应

反应速率与反应物浓度无关的反应, 称为零级反应(zero order reaction)。这类反应大多数是异相反应。

零级反应的速率方程式为

$$r = k_0$$

设某零级反应的计量方程式为



则若用反应物的消耗速率表示其反应速率时,得

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 \quad (7-34)$$

移项积分

$$c = -k_0 t + \text{常数} \quad (7-35)$$

当 $t=0$ 时

$$c = c_0$$

故 $c_0 = \text{常数}$, 代入上式得

$$c = c_0 - k_0 t \quad (7-36)$$

由此式可见, 反应物浓度将随时间的增加而线性地减少, 以 c 对 t 作图得一直线, 其斜率即为 $-k_0$, 由此可求零级反应的速率常数 k_0 , k_0 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

当 $c = \frac{c_0}{2}$ 时, 可得其半衰期与起始浓度成正比

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2k_0} \quad (7-37)$$

光化反应和某些催化反应为零级反应。例如 NH_3 在钨丝上的分解反应, 便是零级反应。以上讨论了几种具有简单级数的反应的速率方程式, 现将有关公式列于表 7-2。

表 7-2 简单反应的速率方程式及半衰期

级数	反应式	起始浓度条件	速率公式	积分式	半衰期
零级	$A \rightarrow \text{产物}$	$c_{A,0} = a$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_0$	$c_A = a - k_0 t$	$\frac{a}{2k_0}$
一级	$A \rightarrow \text{产物}$	$c_{A,0} = a$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$	$\ln c_A = \ln a - k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$
二级	$A + B \rightarrow \text{产物}$	$c_{A,0} = c_{B,0} = a$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2$	$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{a} + k_2 t$	$\frac{1}{k_2 a}$
		$c_{A,0} = a$ $c_{B,0} = b$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B$	$\ln \frac{c_A}{c_B} = \ln \frac{a}{b} + (a-b) \cdot k_2 t$	无意义
三级	$A + B + C \rightarrow \text{产物}$	$c_{A,0} = c_{B,0} = c_{C,0} = a$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A c_B c_C$	$\frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{a^2} + 2k_3 t$	$\frac{3}{2k_3 a^2}$

思考题

1. 对恒容反应 $aA + bB \longrightarrow eE + fF$, 其反应速率可用其中任何一种物质的浓度随时间的变化率表示, 它们间的关系是()。

$$(1) -a\left(\frac{dc_A}{dt}\right) = -b\left(\frac{dc_B}{dt}\right) = e\left(\frac{dc_E}{dt}\right) = f\left(\frac{dc_F}{dt}\right)$$

$$(2) -\frac{1}{f}\left(\frac{dc_F}{dt}\right) = -\frac{1}{e}\left(\frac{dc_E}{dt}\right) = \frac{1}{a}\left(\frac{dc_A}{dt}\right) = \frac{1}{b}\left(\frac{dc_B}{dt}\right)$$

$$(3) -\frac{f}{a}\left(\frac{dc_A}{dt}\right) = -\frac{f}{b}\left(\frac{dc_B}{dt}\right) = \frac{f}{e}\left(\frac{dc_E}{dt}\right) = \frac{dc_F}{dt}$$

$$(4) \frac{dc_A}{dt} = \frac{b}{a}\left(\frac{dc_B}{dt}\right) = \frac{e}{a}\left(\frac{dc_E}{dt}\right) = \frac{f}{a}\left(\frac{dc_F}{dt}\right)$$

2. 在描述一级反应的下述说法中,不正确的是()。

(1) $\ln c$ 对时间 t 作图得一直线; (2) 半衰期与反应物起始浓度成反比; (3) 同一反应消耗反应物的百分数相同时,所需时间相等; (4) 速率常数的单位为(时间) $^{-1}$ 。

3. 二级反应 $2A \longrightarrow B$ 的半衰期是()。

(1) 与 A 的起始浓度无关; (2) 与 A 的起始浓度成正比; (3) 与 A 的起始浓度成反比; (4) 与 A 的起始浓度平方成反比。

4. 已知某反应为 n 级,其速率方程式为

$$r = kc^n$$

试据此导出其有关动力学方程式,并讨论当 $n=0, 1, 2, 3$ 的情形。

练 习 题

1. 一级化学反应 $A \longrightarrow B$ 的半衰期是 10 min。1h 后 A 遗留的百分数是多少?

2. 反应 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CHNO}_2$ 是二级反应。在 273 K 时反应速率常数 k 为 $39.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。将 0.004 mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ 与 0.005 mol NaOH 混合制成 1 dm^3 水溶液,让反应消耗 90% 硝基乙烷所需时间是多少?

§ 7-3 反应级数的确定

反应级数是一种重要的动力学参数,它不仅告诉我们浓度是怎样影响反应速率,从而通过调整浓度来控制反应速率,而且可以帮助我们探讨反应的机理、了解反应的真实过程。反应级数还可为化工生产所需反应器的设计提供必不可少的数据。

反应级数的确定通常有下列几种方法:

一、微分法

1. 图解微分法

设某一反应, $A \longrightarrow P$ 其反应速率方程式为

$$r = kc^n \quad (7-38)$$

现以某一起始浓度的反应物进行实验,根据实验数据,作反应物浓度对时间的曲线(见图 7-4),曲线上各点的斜率 r 即为该浓度 c 时的瞬间反应速率。

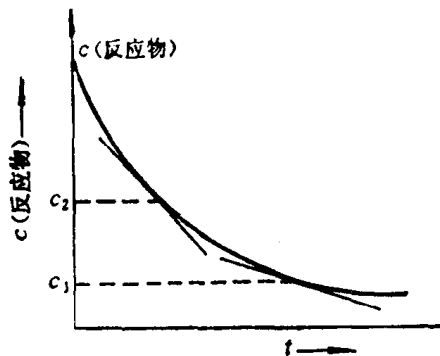


图 7-4 反应物浓度对时间的关系

当反应物浓度为 c_1 时,反应速率为

$$r_1 = kc_1^n \quad (7-39)$$

当反应物浓度为 c_2 时,反应速率为

$$r_2 = kc_2^n \quad (7-40)$$

将(7-39)、(7-40)式分别取对数

$$\lg r_1 = \lg k + n \lg c_1 \quad (7-41)$$

$$\lg r_2 = \lg k + n \lg c_2 \quad (7-42)$$

联合以上两式得