

# 化学

## ——中心科学

下册

〔美〕T.L.布朗 H.E.小李梅 著

科学出版社

# 化学——中心科学

下 册

[美] T. L. 布朗 H. E. 小李梅 著

阎长泰 徐国宪 蒋本杲

樊悦朋 吴 骥 吴正和

译

科学出版社

1987

## 内 容 简 介

本书是美国各大学广泛采用的,供理工农医各科一年级学生用的普通化学教科书.其特点是图文并茂,在阐述化学的基本概念、基本原理和基本知识时,密切结合实际,与人类活动和生活环境相联系,使读者了解化学在人类活动中的地位与作用.全书分为上、下两册.每章之后附有大量习题与解答,并于每册后附有自学指导,便于自学提高.

本书可作为大学低年级学生和中学教师的参考书,也适宜科技人员及科技管理人员自学.

Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr.  
CHEMISTRY: THE CENTRAL SCIENCE  
Prentice-Hall, Inc., 1977

## 化学——中心科学

### 下 册

[美] T. L. 布朗 H. E. 小李梅 著

阎长泰 徐国宪 蒋本果 译  
樊悦朋 吴 疆 吴正和

责任编辑 王玉生 刘胜利

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年8月第一版 开本: 787×1092 1/16

1987年8月第一次印刷 印张: 33

印数: 0001—5,400 字数: 774,000

统一书号: 13031·3606

本社书号: 4618·13-4

定价: 7.70元

# 目 录

第十三章 化学反应的速度	1
13.1 反应速度	1
13.2 反应速度与浓度的关系	3
13.3 一级反应	5
13.4 高级数反应	8
13.5 反应速度与温度的关系	8
13.6 反应机理	12
13.7 催化作用	14
复习	9
习题	20
第十四章 化学平衡	29
14.1 哈伯制氨法	29
14.2 平衡常数	30
14.3 勒夏忒列原理	33
14.4 平衡常数对温度的依赖性	34
14.5 化学平衡与化学动力学之间的关系	36
14.6 多相平衡	38
复习	42
习题	43
第十五章 自由能, 焓与平衡	51
15.1 自发过程	51
15.2 自发过程及焓的变化	53
15.3 焓的分子解释	55
15.4 化学反应中焓的变化	57
15.5 自由能函数及平衡	59
15.6 自由能及温度	62
15.7 自由能与平衡常数	63
复习	66
习题	67
第十六章 酸与碱	74
16.1 酸性溶液的性质	74
16.2 布朗斯台德-劳里酸碱理论	76
16.3 酸的离解常数	77
16.4 水的自电离	82
16.5 碱溶液	83
16.6 共轭酸-碱的关系	86
16.7 pH——酸性的量度	88

16.8 酸-碱特性与化学结构	94
16.9 路易斯酸碱理论	98
复习	100
习题	102
<b>第十七章 水溶液平衡</b>	<b>116</b>
17.1 缓冲溶液	116
17.2 弱酸与弱碱的滴定	121
17.3 多元酸的电离	123
17.4 溶解度平衡	126
17.5 络离子的形成	131
17.6 金属元素的定性分析	132
复习	134
习题	136
<b>第十八章 天然水的化学</b>	<b>150</b>
18.1 海水的化学组成	150
18.2 大海中的生物化学过程	153
18.3 从海水中取得的原料	155
18.4 脱盐	158
18.5 淡水的来源	161
18.6 城市供水的处理	162
18.7 废水处理	164
18.8 金属污染物	165
复习	168
习题	170
<b>第十九章 电化学</b>	<b>177</b>
19.1 氧化还原反应: 复习	177
19.2 金属的氧化还原反应: 引言	180
19.3 电解和电解池	181
19.4 电解的定量方面	185
19.5 伏打电池	187
19.6 一些商业上的伏打电池	189
19.7 标准电势	192
19.8 电极电势, 自由能变化和平衡常数	197
19.9 浓度和电极电势	198
19.10 腐蚀	199
复习	202
习题	203
<b>第二十章 核化学</b>	<b>216</b>
20.1 关于核反应的综述	216
20.2 天然放射性	217
20.3 半衰期	221
20.4 放射性的检测	226

20.5	新核的制备	227
20.6	质量-能量转换	228
20.7	核裂变	231
20.8	核聚变	235
20.9	辐射的影响	236
	复习	238
	习题	240
<b>第二十一章 一些普通非金属的化学</b>		<b>250</b>
21.1	金属与非金属的比较	250
21.2	卤素	254
21.3	氧	258
21.4	硫	261
21.5	氮	265
21.6	磷	269
	复习	272
	习题	273
<b>第二十二章 陆界：地球化学和冶金学</b>		<b>281</b>
22.1	地球的结构和组成	281
22.2	矿物	283
22.3	硅酸盐矿物	285
22.4	非硅酸盐矿物	290
22.5	矿物中的密堆积	292
22.6	冶金学	294
22.7	金属的物理性质	298
	复习	301
	习题	303
<b>第二十三章 金属的化学：配位化合物</b>		<b>309</b>
23.1	络合物的结构	309
23.2	螯合物	311
23.3	命名法	315
23.4	异构现象	317
23.5	配位体的交换速度	319
23.6	结构与异构现象：历史的回顾	320
23.7	磁性与颜色	322
23.8	过渡金属络合物中的化学键	325
	复习	331
	习题	333
<b>第二十四章 有机化合物</b>		<b>341</b>
24.1	烃	341
24.2	石油	350
24.3	烃的化学反应	352
24.4	烃的衍生物	357

24.5 羧酸及其衍生物.....	360
复习.....	362
习题.....	365
<b>第二十五章 生物圈.....</b>	<b>375</b>
25.1 生物体所需的能.....	375
25.2 蛋白质.....	376
25.3 酶.....	381
25.4 碳水化合物.....	384
25.5 脂肪与油.....	387
25.6 核酸.....	389
复习.....	391
习题.....	394
<b>附录.....</b>	<b>402</b>
A 数学运算.....	402
B 四位对数表.....	407
C 换算因子.....	410
D 水的性质.....	411
E 25℃时某些物质的热力学数值.....	411
F (略).....	413
自学指导.....	414

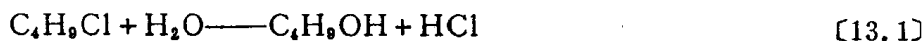
## 第十三章 化学反应的速度

化学在实质上是研究物质变化的科学。化学反应就是将具有一定性质的物质变成具有不同性质的其他物质的手段。化学家想要知道的是，从给定的初始反应物的某一组合，可以形成哪些新的物质。然而，知道化学反应以多快的速度进行以及了解控制速度的诸因素，是同样重要的。例如，在决定食物以多快的速度腐败时，哪些因素是重要的？决定钢的生锈速度的是什么？怎样设计一种快速凝固的镶牙材料？什么因素可以控制燃料在汽车引擎中的燃烧速度？同时，燃烧速度又如何决定引擎排气中的污染物质含量？

研究化学反应发生的速度的领域，叫作化学动力学。在本章中，我们着重学习如何表达和测定反应发生的速度。还要学习反应速度如何受浓度、温度等变量以及催化剂存在的影响。

### 13.1 反 应 速 度

将丁基氯放入水中时，它便按下列方程式反应生成丁醇及盐酸：



假如一开始采用0.1M的丁基氯水溶液，并观察作为时间函数的氯化物浓度，就可得到表13.1所示的头两列的数据。还可以把这些数据，以氯化物的浓度为纵轴对时间为横轴作图，如图13.1所示。

表13.1  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  与水反应的速度数据

时间 (秒)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ <sup>①</sup> (M)	速度 (M/秒)
0	0.100	
50	0.0905	$1.90 \times 10^{-4}$
100	0.0820	$1.70 \times 10^{-4}$
150	0.0741	$1.58 \times 10^{-4}$
200	0.0671	$1.40 \times 10^{-4}$
300	0.0549	$1.22 \times 10^{-4}$
400	0.0448	$1.01 \times 10^{-4}$
500	0.0368	$0.80 \times 10^{-4}$
800	0.0200	$0.56 \times 10^{-4}$
10,000	0	

从这些实验数据就可以确定丁基氯与水反应的速度。因而可以通过一种反应物分子

<sup>①</sup> 方括号表示  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  的浓度。



的浓度随时间的改变来表示这个反应的速度。例如，丁基氯与水的反应，其速度是丁基氯浓度的变化与相应的时间变化之间的比：

$$\text{速度} = \frac{\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl浓度的减少}}{\text{时间间隔}} = \frac{-\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} \quad [13.2]$$

这里的 $\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ 代表在微小的 $\Delta t$ 期间内 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 浓度的微小变化<sup>①</sup>。 $\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ 项以摩尔升 (M) 为单位来表示。时间一般以秒为单位，所以，速度的单位为M/秒。右边那

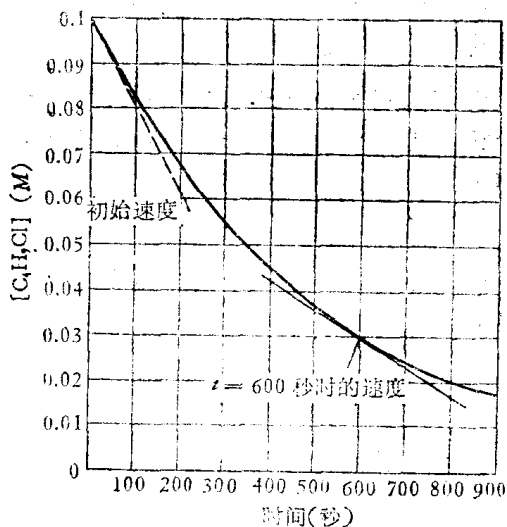


图13.1 作为时间函数的丁基氯浓度，任一时刻的反应速度，由曲线在该时刻的切线斜率给出

一项前面的负号表明丁基氯的浓度随时间而减小。

还可以用某一生成物的量来表示反应速度。例如，方程式[13.1]所示的反应，其速度也可以表示成：

$$\text{速度} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t} \quad [13.3]$$

丁醇的生成速度恰好与丁基氯的消失速度相同；每一分子氯化物发生反应，就生成一分子醇。

一个化学反应的速度并不是恒定的，而是随时间连续改变。当反应物被消耗时，反应速度通常是随之减小。当到达某一时刻时，反应便停止了，就是说，浓度

不再随时间而变化了。为了表明反应速度如何随时间而变化，让我们采用表13.1的数据来计算方程式[13.1]所示的反应在不同时间的速度。在第一个50秒的时间间隔，氯化物浓度从0.100M减少到0.0905M。将数值代入方程式[13.2]，即得这个时间间隔的速度：

$$\text{速度} = \frac{[0.100 - 0.0905]M}{50\text{秒}} = 1.90 \times 10^{-4} M/\text{秒}$$

可以同样地计算所有其它时间间隔的速度，如表13.1的第三列所示。可以明显看出，随着反应的进行，速度稳定地减小。

还可以从图13.1的浓度对时间的曲线中得到任何时刻的反应速度。某一特定时刻的速度，将由曲线在该时刻的切线的斜率给出。例如，在时间为600秒的反应速度，等于图13.1中的线段的斜率。初始速度相应于零时间的曲线斜率，在图13.1以点线表示，经过一段长时间后，速度将从初始值减小到零，这时反应物已被耗尽。例题13.1表明如何通过曲线斜率的计算来求取速度的数值。

### 例题13.1

从图13.1，估计 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 与水反应的初始速度。

**解** 由图13.1点线的斜率所给出的初始速度，可以通过记录这个直线的两个不同时刻的 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 浓度来确定。让我们选用0与200秒。图13.2（图13.1某一部分的详图）表明如何从点线读出相应于200秒时间间隔的浓度变化。浓度变化除以时间间隔就是从斜率确定

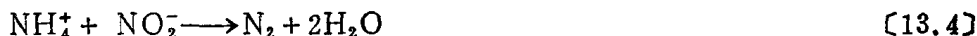
<sup>①</sup> 在本书中，将应用以某一物量加方括号来表示该物量的浓度这一规定。

的初始速度:

$$\text{初始速度} = \frac{(0.100 - 0.061)M}{200\text{秒}} = 1.95 \times 10^{-4}M/\text{秒}$$

### 13.2 反应速度与浓度的关系

铵离子与亚硝酸根离子在水溶液中按下列方程式反应生成氮气与水:



如果要研究这个反应的速度,可以测定作为时间函数的铵离子或亚硝酸根离子的浓度。再者,由于反应的生成物之一是不易溶于水的气体,因而也可以测定反应过程中所产生的氮的体积,来确定反应进行的程度。设这个量是 $V_{\text{N}_2}$ ,则反应速度将由下列任一表达式给出:

$$\text{速度} = \frac{-\Delta[\text{NH}_4^+]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{NO}_2^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta V_{\text{N}_2}}{\Delta t} \quad [13.5]$$

把作为时间函数的这些数值之一测量出来,就可以确定反应物的初始浓度不同的一系列溶液的反应速度。表13.2表示具有不同的反应物初始浓度的一系列溶液的初始反应速度。检查这些数据,可以看出,初始反应速度依赖于反应物的初始浓度。

反应速度随反应物浓度而变化的关系,可用速度方程表示,亦即速度与浓度的某种函数之间的数学表达式,可以预料方程式(13.4)所示的反应中,其速度方程将具有下列形式:

$$\text{速度} = k[\text{NH}_4^+]^m [\text{NO}_2^-]^n \quad [13.6]$$

速度常数 $k$ 表示反应速度与在速度方程中出现的反应物浓度之间的比例关系。对于给定温度下的任一给定反应, $k$ 是常数,它的数值不随反应物浓度的改变而变化。可以通过表13.2所示的初始速度数据,来确定方程式(13.6)中的常数 $m$ 与 $n$ 。注意列举的头四个溶液,铵离子的初始浓度是恒定的。这意味着对这些溶液来说方程式(13.6)的 $k[\text{NH}_4^+]^m$ 项是恒定的(下角

代表初始浓度)。因此,这四个溶液的初始速度的任何变化必然是由于 $[\text{NO}_2^-]^n$ 项的改变。现在应注意到,初始 $\text{NO}_2^-$ 浓度加倍时速度也加倍;如其浓度增长到近似四倍时,如第三个溶液那样,初始速度也增加到大致四倍。由于初始速度正比于初始亚硝酸根浓度,所以方程式(13.6)中的 $n$ 值必然是1。同样,表13.2的后四个溶液表明,如 $[\text{NO}_2^-]$ 保持恒定,而使 $[\text{NH}_4^+]$ 变化时,初始速度正比于 $[\text{NH}_4^+]$ 而变化,即方程式(13.6)中的 $m$ 也必然是1。通过这些实验观察可以得出的结论是,方程式(13.4)所示的反应,其速

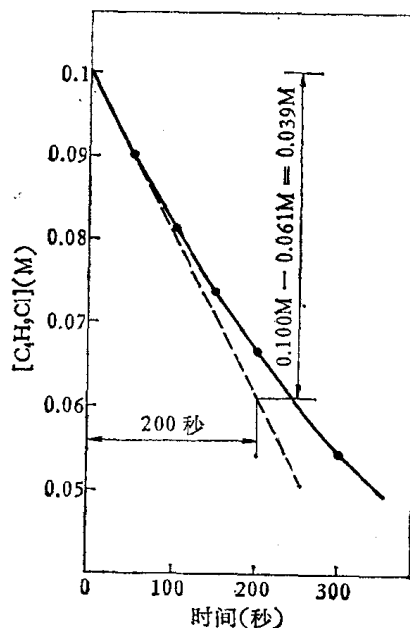


图13.2 作为时间函数的丁基氯浓度的部分曲线

表13.2 在25℃时铵离子与亚硝酸根离子在水中反应的速度数据

初始NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 浓度 (M)	初始NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 浓度 (M)	观察到的初始速度 (M/秒)
0.0100	0.200	5.4 × 10 <sup>-7</sup>
0.0200	0.200	10.8 × 10 <sup>-7</sup>
0.0400	0.200	21.5 × 10 <sup>-7</sup>
0.0600	0.200	32.3 × 10 <sup>-7</sup>
0.200	0.0202	10.8 × 10 <sup>-7</sup>
0.200	0.0404	21.6 × 10 <sup>-7</sup>
0.200	0.0606	32.4 × 10 <sup>-7</sup>
0.200	0.0808	43.3 × 10 <sup>-7</sup>

度方程是:

$$\text{速度} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-] \quad [13.7]$$

在方程式[13.6]那样的速度方程中, 总的反应级数是速度表达式中所有反应物浓度方次的总和. 对每一反应物的级数就是该反应物的浓度方次. 在方程式[13.7]中, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度是一次方, 我们就说, 反应对铵离子是一级. 同样, 它对亚硝酸根离子NO<sub>2</sub><sup>-</sup>也是一级. 反应的总级数是二.

### 例题13.2

设反应A → B的速度方程有下列形式:

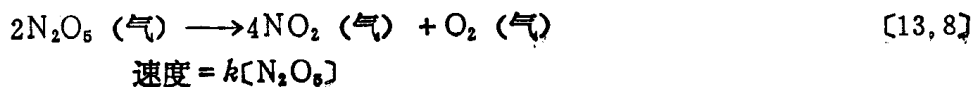
$$\text{速度} = k[\text{A}]^m$$

从下列数据, 确定反应的总级数及反应对于A的级数.

A的初始浓度 (M)	初始速度 (M/秒)
0.05	8 × 10 <sup>-5</sup>
0.10	12 × 10 <sup>-5</sup>
0.20	49 × 10 <sup>-5</sup>

**解** 如果反应对A是一级 ( $m=1$ ), 则初始速度应正比于[A], 而增加. 但事实上初始速度的增加要比这快得多. 如[A]<sub>0</sub>加倍时, 初始速度增长到四倍, 而当[A]<sub>0</sub>增加到四倍时, 则初始速度增长到约十六倍. 这些结果表明, 速度方程中的 $m$ 为2. 就是说, 初始速度按A的初始浓度的平方增长. 因此, 反应的总级数以及对A的级数都是2.

在方程式[13.7]的速度方程中, 每一反应物的级数和在反应的配平方程式[13.4]中此反应物前边的系数相同. 但是, 一般说来, 速度表达式中反应物的级数和它在配平方程式中的系数之间没有必然的联系. 下列的配平方程式与实验确定的速度方程的例子就很好地表明了这一点:





$$\text{速度} = k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

### 例题13.3

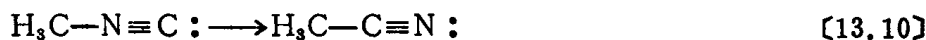
方程式[13.8]及[13.9]所示的反应中，其速度方程的总反应级数各是多少？

解 反应方程式[13.8]的总反应级数是1，反应方程式[13.9]则是 $\frac{3}{2}$ 。（从后一例子可以观察到，反应级数不一定是整数。）

反应的速度方程必须通过实验确定，其中反应物浓度按系统方式变化，记录浓度的变化对速度的影响。可以采用几种不同的方法完成这一工作。例如，在确定反应方程式[13.4]的速度方程时，可采用改变初始浓度并记录其对初始速度影响的方法。对于其它体系，为了求出速度方程所需要的数据的数学分析，可能是很复杂的。现在让我们从一级反应开始，考查两三个最简单类型的动力学体系。

## 13.3 一级反应

在一级反应中，速度由单个反应物浓度的一次方所决定。作为这种反应的一个简单例子，考虑甲基异腈变成乙腈的重排反应：



甲基异腈                      乙腈

在这个反应中，进行的是在一个分子内的重排反应。对于异腈是一级反应（用R代表甲基CH<sub>3</sub>）：

$$\text{速度} = \frac{-\Delta[\text{RNC}]}{\Delta t} = k[\text{RNC}] \quad [13.11]$$

注意这个方程式中的单位，[RNC]的单位是体积摩尔浓度，而t的单位是秒。因此，

$$\text{速度} = \frac{(M)}{(\text{秒})} = k(M)$$

重排可得：

$$k = \frac{(M)}{(\text{秒})} \frac{1}{(M)} = \frac{1}{\text{秒}} = \text{秒}^{-1}$$

方程式[13.11]可以重新排列成：

$$\frac{\Delta[\text{RNC}]}{[\text{RNC}]} = -k(\Delta t) \quad [13.12]$$

可将这个表达式进行积分<sup>①</sup>。这样做，便得到很实用的表达式：

$$\lg \left( \frac{[\text{RNC}]_0}{[\text{RNC}]_t} \right) = \frac{kt}{2.30} \quad [13.13]$$

在方程式[13.13]中，[RNC]<sub>0</sub>是反应开始时的异腈浓度，[RNC]<sub>t</sub>是时间t时的浓度。

利用对数的性质（附录A.2），这个方程式可以改写成：

$$\lg[\text{RNC}]_0 - \lg[\text{RNC}]_t = \frac{kt}{2.30}$$

$$\lg[\text{RNC}]_t = \frac{-kt}{2.30} + \lg[\text{RNC}]_0 \quad [13.14]$$

① 在这里并不要求能够进行微积分运算，只需记住方程式[13.13]的结果就行了。

一般说来, 对反应物 A,

$$\lg[A]_t = \left(\frac{-k}{2.30}\right)t + \lg[A]_0 \quad [13.15]$$

可以辨认出来, 这是以下列形式表示的一根直线的方程式:

$$y = ax + b \quad [13.16]$$

在这个形式中,  $a$  是  $x$  与  $y$  之间线性关系的斜率, 而  $b$  是  $x = 0$  时  $y$  轴上的截距. 将此关系应用于方程式 [13.15], 则  $\lg[A]_t$  是一个变量,  $t$  是另一个变量,  $\left(\frac{-k}{2.30}\right)$  是直线的斜率, 而  $\lg[A]_0$  是  $t = 0$  时的截距.

#### 例题 13.4

在  $198.9^\circ\text{C}$  时气相甲基异腈进行重排, 得到了下列作为时间函数的  $\text{CH}_3\text{NC}$  浓度数据. 确定重排反应是否真正符合一级速度方程, 如果符合, 就确定这个一级速度常数的数值.

时间 (秒)	$\text{CH}_3\text{NC}$ 压力 (毫米汞柱)
0	150
1000	142
2000	135
5000	115
10,000	88.8
15,000	68.2
20,000	52.4
30,000	31.0

**解** 解决这个问题的第一个要点是要了解压力是气体浓度的合理单位, 因为气体单位体积中的分子数正比于压力. 为了检验是否是一级行为, 可将异腈压力的对数作为纵轴,

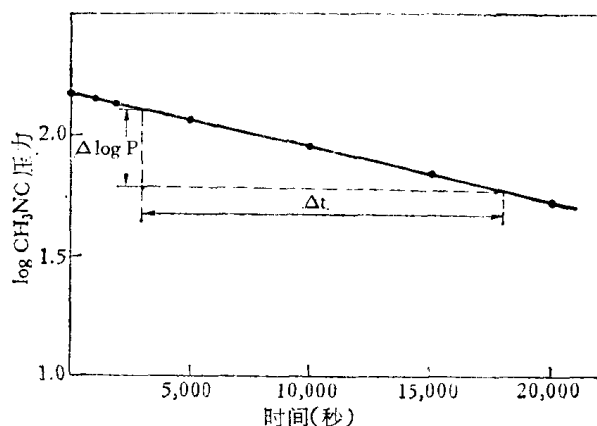


图 13.3 作为时间函数的甲基异腈压力的对数

时间作为横轴作图, 如图 13.3 所示. 从图中可以看出, 这实际上是一条直线, 表示速度数据服从方程式 [13.15]. 为了得到  $k$  的数值, 必须确定直线的斜率. 这可以从经过各个数据画出的直线中选出两个间隔适宜的点, 读取对应的坐标:

$$\begin{aligned} \text{斜率} &= \frac{\Delta \lg P}{\Delta t} = -\frac{2.105 - 1.765}{18,300 - 3000} \\ &= -2.22 \times 10^{-5} / \text{秒} \end{aligned}$$

因为斜率等于  $-k/2.30$ ,

$$k = -(2.30)(-2.22 \times 10^{-6}) = 5.11 \times 10^{-6}/\text{秒}$$

根据速度常数的知识, 当初始浓度已知时, 就可以计算任一给定时间的反应物或生成物的浓度, 如例题13.5所示.

### 例题13.5

设时间 $t = 0$ 时甲基异腈的压力是120托. 采用例题13.4所算出的一级速度常数, 确定 $t = 7.4 \times 10^3$ 秒时甲基异腈的压力.

解 可以用方程式(13.15):

$$\begin{aligned} \lg[RNC]_t &= \frac{-5.11 \times 10^{-6}/\text{秒}}{2.30} (7400\text{秒}) + \lg 120 \\ &= -0.164 + 2.079 = 1.915 \end{aligned}$$

取反对数, 得:

$$[RNC] = 82\text{托}.$$

### 半衰期

一个反应的半衰期 $t_{1/2}$ , 是当反应物浓度降低到初始值与最终值之间的一半时所需的时间. 在将要讨论的一些情况中, 最终浓度都是零. 为了得到一级反应的 $t_{1/2}$ 表达式, 从方程式(13.13)出发, 并选用X作为反应物的普通符号. 半衰期是对应于 $X_t = \frac{1}{2}(X_0)$ 时的时间. 把这些量代入方程式, 得:

$$\lg \frac{[X]_0}{\frac{1}{2}[X]_0} = \left(\frac{k}{2.30}\right)t_{1/2} \quad (13.17)$$

$$\lg 2 = \left(\frac{k}{2.30}\right)t_{1/2} \quad (13.18)$$

$$t_{1/2} = \frac{(2.30) \lg 2}{k} \quad (13.19)$$

$$= \frac{0.693}{k} \quad (13.20)$$

注意 $t_{1/2}$ 与反应物的初始浓度无关. 这个结果告诉我们, 如果在一级反应过程的任何时刻测量反应物的浓度, 则再经过一个 $\frac{0.693}{k}$ 时间, 反应物浓度将为原测定值的一半. 半衰期的概念在描述放射性衰变中有广泛的应用, 这将在20.3节详细讨论.

把例题13.4的甲基异腈一级重排的数据绘成图13.4. 第一个半衰期出现在13,320秒. 再过13,320秒的时间后, 甲基异腈浓度已减至 $\frac{1}{2}$ 的 $\frac{1}{2}$ , 即原始浓度的 $\frac{1}{4}$ . 反应物浓度在一系列定期间隔的时间中都减少到原来的 $\frac{1}{2}$ , 这是一级反应的特征.

### 例题13.6

根据从图13.4确定的半衰期, 设初始压

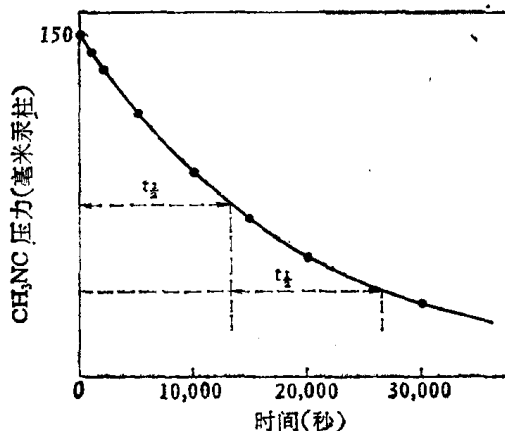


图13.4 作为时间函数的甲基异腈的压力. 图中示有方程式(13.10)重排反应的两个相邻的半衰期

力为150托，计算53,280秒后甲基异腈的残存压力。

解 反应的半衰期为上述的13,320秒。因此，53,280秒的时间是 $\frac{53,280}{13,320}$ ，恰好是四个半

衰期。因之，甲基异腈浓度在这个期间减少到 $(\frac{1}{2})^4$ ，即是0.0625。所以，残存甲基异腈的压力为：

$$(0.0625)(150) = 9.4 \text{托}$$

### 13.4 高级数反应

当反应的级数增加时，从速度数据来取得速度常数所需数学计算的复杂性也同时增加。对其中只有一种反应物为二级的二级反应表达式是：

$$\text{速度} = k[X]^2 \quad [13.21]$$

如果把表达式重排以取得 $k$ 的方程式，便有：

$$k = \frac{\text{速度}}{[X]^2} \quad [13.22]$$

如前所述，速度单位通常为 $M/\text{秒}$ ，或摩尔/升·秒。一般把 $X$ 的浓度表示为体积摩尔浓度 $M$ 。将这些单位代入方程式[13.22]，就有：

$$\begin{aligned} k &= \frac{(M/\text{秒})}{(M)^2} = M^{-1}/\text{秒} \\ &= \text{升}/\text{摩尔} \cdot \text{秒} \end{aligned} \quad [13.23]$$

使用这些单位，对于一个具有便于测量的速度、并于溶液中发生的典型反应，其二级速度常数应是 $10^{-5}$ — $10^{-6}$ 升/摩尔·秒的数量级。方程式[13.21]形式的二级反应的半衰期，由表达式 $t_{1/2} = 1/k[X]_0$ 给出。这和一级反应的 $t_{1/2}$ 不同，而与反应物的初始浓度有关。

二级反应还可以是两个反应物的每一个都是一级的：

$$\text{速度} = k[X][Y] \quad [13.24]$$

在这种情况下，二级速度常数与上述一样，有相同单位即升/摩尔·秒。对于溶液中发生的反应，如方程式[13.24]那样的二级速度方程是很常见的。例如，13.2节所指出的方程式[13.4]中的 $\text{NH}_4^+$ 与 $\text{NO}_2^-$ 之间的反应，就有这种形式的速度方程，参照方程式[13.7]。

级数比二级更高的反应，并不常见。但是，相当复杂的速度方程却很常见，如方程式[13.9]所示。

### 13.5 反应速度与温度的关系

绝大多数化学反应的速度随温度的升高而增加。在我们周围的许多生物过程中都可以看到这个普适规律的例子。草的生长速度以及常见的家蝇代谢活动速度，在温暖气候下都大于寒冬。食物在沸水中比在温水中熟得更快，是另一个例子。但是，过份强调作为温度函数的生物体系活动的表观速度是危险的，因为它们很复杂，并且通过演化进展已经适应于在一个最适宜的狭窄温度范围内生活。为了得到温度如何影响反应速度的明确认识，必须考察简单的反应体系。考虑我们已经对方程式[13.10]的甲

基异腈一级重排反应有不少认识，不妨以此作为例子。图13.5表示这个反应作为温度的函数的由实验确定的速度常数。显然，这个反应的速度随温度的升高而急剧增长。而且增长是非线性的。

在寻找对这种情况的解释时，也许首先提出的问题是，为什么也有进行缓慢的反应？什么原因阻止反应瞬时发生？如果甲基异腈分子最终重排成乙腈，为什么不是所有的分子都立即进行重排？

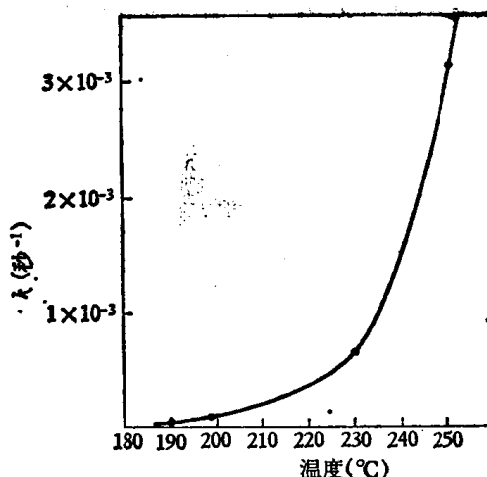


图13.5 作为温度的函数的甲基异腈重排反应的一级速度常数的变化（所表示出来的四个点是例题13.7中的）

### 活化能

从气体的分子动力学理论可以知道，温度升高则气体分子的平均能量增长。甲

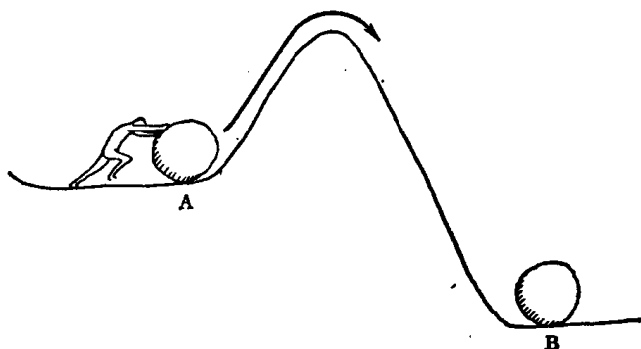
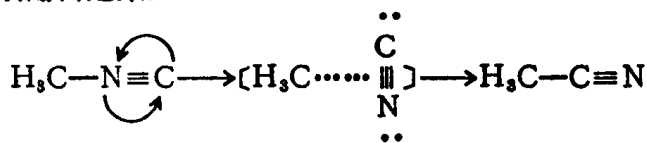


图13.6 圆石块的势能图象示意图。必须把圆石块移过能量势垒，才能使它停止在较低的能量位置B上

基异腈反应的速度随温度的增加而加大的事实表明，也许重排与分子的动能有关。阿累尼乌斯在1888年提出，在反应发生之前，必须有某一最低的能量把分子从一个化学状态“推进”到另一状态。这种情形有些类似于图13.6所示的样子。在峡谷B点的圆石块，比在峡谷A点处于一个势能更低（或更稳定的）的状态。但是，在圆石块能够到达并停止在B点之前，它必须取得能量，以克服阻止它从一个状态转到另一状态的势垒。同样，如果分子要形成新的化学键以构成不同的排列，就必须获得某一最低能量，以克服倾向于使它们维持原状的那些力。在甲基异腈的例子中，可以想象，要使重排得以发生，分子的N≡C部分必须翻转过来：



纵然在生成物乙腈中的键，比之开始的化合物可能更稳定，仍需要能量强迫分子经过相对不稳定的中间状态而到达最终生成物。沿着这个反应途径行进时，分子所具有的能量示如图13.7。阿累尼乌斯把开始分子与反应途径的最高能量之间的能量势垒，称为活化能 $E_a$ 。具有最高能量的特定原子排列常常称为活化络合体。

能量是通过碰撞而在分子间转移的。因此，任何特定异腈分子都可能在某一段时间内获得克服能量势垒的足够能量而转化成乙腈。在任一给定温度，发生的碰撞中只有小部分才具有足够能量以克服势垒而进行反应。但如图5.12所示，在较高温度下，气



体分子的速度分布将更加向更高的速度值扩展。分子的动能分布也以类似方式变化，如图13.8所示。这个图表明，在较高温度下，具有反应所需的最低能量的分子分数更大。

类似的考虑也适用于其它反应，例如两个分子或离子相遇并发生反应的双分子反应，发生反应所需的活化能必定存在于相撞的分子中。

可以看出，当两个分子或原子反应时，不是每一碰撞都会导致反应。通常的温度及压力下，气相中分子每秒相互碰撞大约 $10^{10}$ 次。考虑氢与碘生成碘化氢的反应：

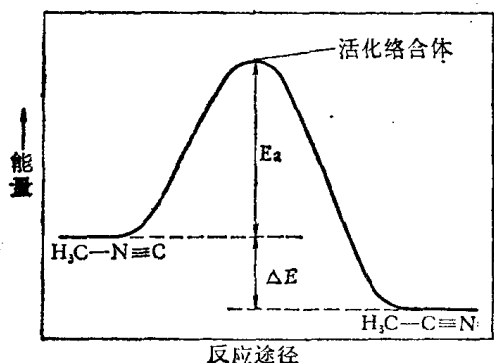


图13.7 甲基异腈重排的能量图象。在分子能够形成生成物乙腈之前，它必须越过活化能势垒

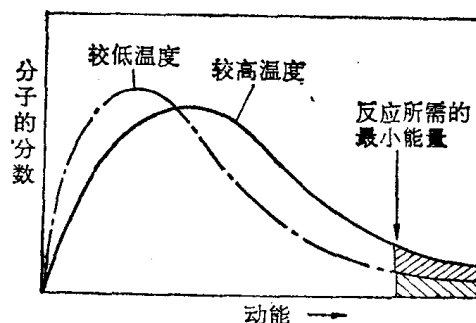


图13.8 一个气体样品在两个不同温度下的动能分布。在较高温度下，更多数目的分子具有较高能量。因之，在任一瞬间，更大分数的分子具有多于反应所需的最低能量



这个反应的速度方程是：

$$\text{速度} = k[H_2][I_2]$$

如果在通常温度与压力下，这些气体的混合物中， $H_2$ 与 $I_2$ 分子之间的每一碰撞都导致反应，则在远不到一秒的时间内就会反应完毕。事实正相反，这个反应在室温下进行得很慢。显然，并不是每一碰撞都导致反应。实际可以算出，每 $10^{18}$ 个碰撞中只有一个是有有效的。这个结果告诉我们，氢与碘反应的能量势垒是相当大的。发生的碰撞只有很小的分数具有足够能量，来使分子越过势垒而变成生成物。温度升高时，碰撞中具有足够能量的分数也增长。温度每升高 $10^\circ C$ ，这个反应的速度就增大三倍。

### 阿累尼乌斯方程

阿累尼乌斯注意到，对绝大多数反应，随温度升高而引起的速度增长是非线性的，如图13.5所示的例子。他发现，绝大多数反应速度的数值遵守方程式：

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad [13.26]$$

在这个称为阿累尼乌斯方程的方程式中， $e$ 是自然对数标度的底（参照附录A2）。 $E_a$ 项是活化能，它的定义前已述及。 $R$ 是气体常数，而 $T$ 当然是绝对温度。温度变化时， $A$ 是常数或几乎是常数，它叫做频率因子。

可以对方程式〔13.26〕的两边取自然对数（如果需要复习对数的用法，可参照附录A2），而变成更方便的形式：

$$\begin{aligned} \ln(k) &= \ln(Ae^{-E_a/RT}) \\ \ln k &= \ln A - E_a/RT \end{aligned} \quad [13.27]$$