

21

世纪高等院校教材

普通化学

梁 渠 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

普通化学

梁 渠 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是高等院校工科类专业普通化学课程教材。全书共 12 章,前 9 章为基础部分,重点介绍化学热力学、化学动力学、化学平衡及物质结构等知识;后 3 章为胶体、元素单质及化合物知识应用部分。本书选材力求广度和深度结合,尽量体现现代化学观点。全书严格贯彻我国法定计量单位的要求。书后附有参考答案和附录。

本书可供高等院校工科类非化学化工专业学生使用,也可供从事普通化学教学和科研的有关人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/梁渠主编. —北京:科学出版社,2009

21 世纪高等院校教材

ISBN 978-7-03-025184-8

I. 普… II. 梁… III. 普通化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 138390 号

责任编辑:赵晓霞 魏晓焱 王国华 / 责任校对:郑金红

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 8 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009 年 8 月第一次印刷 印张: 18 1/2

印数: 1-4 000 字数: 373 000

定价: 32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

普通化学是高等院校工科类非化学化工类各专业学生的一门重要基础课。本书的编写力图体现地质类各专业普通化学课程的特点,在介绍化学基础知识和基本理论时,融入地质学科的特点和实际,引导学生从化学角度思考地学中的诸多问题,如地球的成因及其演变规律,岩石矿物的组成及元素迁移、富集规律等,力图体现现代化学的新观点及新成果,以适应科学发展及对学生创新思维能力培养的需求。

本书在内容安排上,先宏观后微观。把一般的化学平衡理论应用于电解质、氧化还原、配位化合物等方面;物质结构理论联系周期表,并反映近代结构理论的基本知识;在化学热力学部分,主要介绍一些基本概念和数个状态函数的简单计算,用以判断化学反应的方向;单质、化合物部分的介绍以通性为主,适当结合地质科学和其他工程中的应用。

书中胶体化学部分是为不开设物理化学课程的地质专业编写,开设物理化学后续课程的专业,可将胶体化学部分放在物理化学课程中讲授。

参加本书编写的有梁渠、李绛、闫书一、王关民、刘光灿、李奕霖、王岚、马晓燕、孔祥健、李诚。全书由梁渠主编,负责全书策划、编写、统稿、定稿。副主编有李绛、王关民、刘光灿。中国地质大学王英滨老师审阅了本书,并提出了宝贵的意见,在此表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请读者不吝指正。

编 者

2009年4月

目 录

前言

第 0 章 绪论	1
第 1 章 化学反应速率	3
1.1 系统、环境和相	3
1.2 化学反应速率及其表示法	4
1.3 化学反应速率理论	6
1.4 影响化学反应速率的因素	9
1.5 简单级数反应的速率方程和半衰期	15
思考题	18
习题	19
第 2 章 化学反应的能量及方向	21
2.1 能量守恒与转化定律	21
2.2 化学反应的热效应及其计算	23
2.3 化学反应方向与吉布斯自由能	30
思考题	41
习题	42
第 3 章 化学平衡	45
3.1 化学平衡与平衡常数	45
3.2 化学平衡的移动	55
思考题	59
习题	60
第 4 章 电解质溶液	63
4.1 强电解质的电离和有效浓度	63
4.2 酸碱质子理论	65
4.3 水的电离和溶液的 pH	66
4.4 电解质的电离平衡	67
4.5 同离子效应和缓冲溶液	71
4.6 质子酸、碱与水的酸碱反应	74
4.7 配离子的解离平衡	77
4.8 多相离子平衡	80

思考题	85
习题	86
第 5 章 氧化还原反应和电化学	88
5.1 氧化还原反应的基本概念	88
5.2 原电池和电极电势	89
5.3 电极电势的应用	95
思考题	100
习题	100
第 6 章 原子结构	103
6.1 原子结构理论的早期发展	103
6.2 玻尔理论	104
6.3 氢原子核外电子的运动状态	105
6.4 多电子原子核外电子的运动状态	117
6.5 元素的性质与原子结构的关系	126
思考题	133
习题	133
第 7 章 分子结构	136
7.1 离子键和离子晶体	136
7.2 共价键和原子晶体	141
7.3 金属键和金属晶体	157
7.4 分子间作用力、氢键和分子晶体	162
7.5 混合键型晶体	167
7.6 离子的极化	169
思考题	172
习题	173
第 8 章 配位化合物结构	175
8.1 配位化合物的基本概念	175
8.2 配合物的化学键理论	180
8.3 配位反应的应用	192
思考题	193
习题	194
第 9 章 胶体	196
9.1 胶体的基本概念	196
9.2 溶胶的特性	198
9.3 影响溶胶稳定性与聚沉的因素	203

思考题	205
习题	205
第 10 章 单质	207
10.1 元素的存在状态	207
10.2 主族元素	209
10.3 过渡元素	229
思考题	246
习题	247
第 11 章 无机化合物	249
11.1 卤化物	249
11.2 氧化物和氢氧化物	253
11.3 硫化物	259
11.4 含氧酸及其盐	262
思考题	271
习题	271
参考答案	273
参考文献	277
附录	278
附录 I 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准摩尔熵 和标准摩尔等压热容(100 kPa)	278
附录 II 弱酸、弱碱的标准电离常数	281
附录 III 一些共轭酸碱在水溶液中的解离常数	282
附录 IV 难溶电解质的标准溶度积常数(298.15 K)	283
附录 V 标准电极电势(298.15 K)	285
附录 VI 金属配合物的累积稳定常数	287

第 0 章 绪 论

化学(chemistry)是研究物质及其变化规律的一门自然科学。它主要是在分子、原子或离子等层次上研究物质组成、结构、性质及其变化和变化过程中的能量关系,目的在于通过实践来认识物质化学变化的规律,并将这些规律加以应用。例如,将这些规律应用于化学工业生产,从价廉而丰富的天然资源中提取有用的原料或用以制备各种人工合成产品。

在现代生活和生产部门中,化学起着非常重要的作用,几乎每个部门都离不开化学。例如,在现代航空事业中,有特殊性能的橡胶、高能燃料和各种合金的制造;半导体工业中超纯材料和试剂的提纯;原子能工业核燃料的生产;超导材料的制取。另外,化肥、农药、人造纤维、医药等都与化学有不可分割的联系。尤其是当前人类关心的能源与资源的开发、利用,粮食增产,环境保护,三废利用,都离不开化学知识。化学被称为“中心科学”,它是许多学科的基础,广泛渗透到许多领域(图 0.1)。

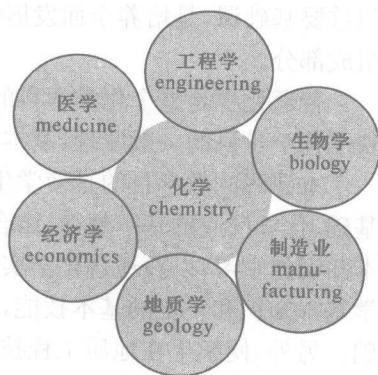


图 0.1 化学与其他学科的关系

自然界是物质财富、时间与空间的最富有者,物种之繁多、影响因素之复杂是无可比拟的。目前地质学仅研究地球的一个薄壳,经过长期的发展,建立了三大基础研究方向:矿物学、岩石学、矿床学等学科研究物质成分问题;地史学、古生物学等学科研究时间问题;构造学和大地测量学等学科则研究空间问题。其经典的研究方法主要是综合、归纳法。然而这是一个足够宽广的领域,涉及数学、物理、化学、天文、地理、生物等几乎一切自然科学范畴,这些学科主要的研究方法是分析、演绎法。在当代,地学大量地吸取这些学科的精髓,使本学科得到长足的进步和飞速的发展。可以这样说,当代地学的发展速度取决于数学、物理、化学等基础学科向地学渗透的速度。

化学与地质科学有密切的关系。地球相当于一个规模庞大而有足够生产时间的天然化工厂,不断地生产出产品——矿物,为人们提供丰富的天然资源。为了有效寻找、开发、利用矿物资源,必须研究地球的成因及其演变规律,研究矿物的组成及元素迁移、富集的规律。地质现象、地球的成因、矿物的形成,除了物理变化、生物作用外,化学变化也起着十分重要的作用。矿物学、岩石学、矿床学等不同程度

地涉及化学问题,尤其是地球化学,更是化学和地质科学相互渗透的边缘学科。它是研究地球的各种化学现象的学科,因而地球化学离不开化学知识。矿物、岩石分析是化学的直接应用。因此化学是现代地学的重要基础之一,或者说它是地学基础学科的基础。

化学和其他学科相同之处是从观察和记述现象开始。为了探求现象的本质及其发生的原因和条件,就必须进行实验,并在观察和实验的基础上提出假说、理论或定律。理论和定律不可能是绝对的,而只是接近于真理,其接近的程度主要取决于当时的科学水平,它们随着生产实践和科学的发展而发展,但是理论或定律的近似性,并不削弱其实际意义。

化学分为无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学等分支。在高等工科院校特别是地质类工科院校教学计划中,普通化学(*general chemistry*)是一门重要基础课,是培养全面发展的现代地质工程技术人员知识结构和能力的主要组成部分。

普通化学是整个化学学科的导言,是化学和工程技术之间的桥梁,它简明地反映了化学学科的一般原理、基本知识和方法。

本课程的教学目的是使学生通过对物质结构理论基础、化学平衡、化学热力学基础、化学反应的基本规律,结合地质工程实际密切相关的重要元素和化合物的基本知识的学习,以及通过化学实验,了解近代化学的若干基本理论,具备必要的化学基本知识和一定的基本技能,为今后从事地质工程相关工作奠定必要的化学基础。另外,使学生在地质工程技术中能以化学的观点观察物质变化现象,对一些与化学有关的实际问题有初步分析、比较、综合考虑的能力,掌握正确的学习和研究方法,逐步树立辩证唯物主义世界观。

通过学习,除要求学生掌握基本知识外,更重要的是提高自学能力,如阅读能力和理解能力等,提倡独立思考、刻苦钻研和相互讨论。

化学是一门以实验为基础的科学,许多化学理论和规律是从实验中总结出来的,因此,普通化学实验是本课程不可缺少的一个重要环节。通过实验加深对基本理论和基本知识的理解,训练基本操作的能力,并培养独立观察现象、分析现象和得出结论的能力,以培养科学的工作方法。

学习普通化学和学习其他课程一样,在解决某一问题时,首先注意问题是怎样提出的,解决问题的方法需要借助哪些理论和实验。要刻苦钻研教材,力求融会贯通,在理解的基础上掌握学过的内容,并在辩证地思考教材内容的过程中提出问题。学会利用一些参考资料,结合地质学理论分析和解决地质学中的一些化学问题。

第 1 章 化学反应速率

人们研究化学反应,主要是探索化学反应进行的可能性和现实性。可能性包含三层意思:①两种或多种物质混在一起是否能发生化学反应?向何方向进行?依据什么判断反应的方向?②如果反应能发生,反应前后反应物与生成物的量之间有什么关系?是可逆反应还是不可逆反应?可逆反应达平衡时,各物质间的量又是什么关系?③在反应过程中,有多大的能量变化?它与上述物质的变化之间有何规律可循?现实性即可能发生的反应将在什么条件下、以什么样的反应速率和反应机理实现其变化。

化学反应的可能性属于化学热力学(chemical thermodynamics)研究范畴(在第 2 章讨论);化学反应的现实性属于化学动力学(chemical dynamics)研究范畴。两者相辅相成,缺一不可。化学反应的现实性依赖于可能性,一个化学反应如果在热力学上是不可能的,即根本不能发生,那么就不存在动力学过程;反之,即使热力学上是可能的、可以发生的,倘若没有一定的反应速率、相应的反应机理和良好的条件,反应的可能性也不能转化为现实性。因此,化学反应的可能性与现实性的结合,体现了化学反应的科学内涵。

化学动力学研究化学反应速率及其影响因素、化学反应的机理,以及从物质微观结构探索化学反应速率及机理的原因。因此,研究化学动力学有重要的理论和实践意义。

1.1 系统、环境和相

任何物质都是和它周围的其他物质紧密联系而存在的。在科学研究中,为了方便常将要研究的一种物质或一组相互作用的物质,与它周围的物质划分开来,被划分出来的研究物质称为系统或体系(system),与系统相联系的其他物质则称为环境(surroundings)。一瓶气体可以是一个系统,如果只研究其中的气体,则气体是系统,瓶子及其以外的物质就是环境。系统与环境之间有界面,这个界面可以是具体的,也可以是假想的,如图 1.1 所示。锌与盐酸反应,若在密闭容器中进行,系统与环境

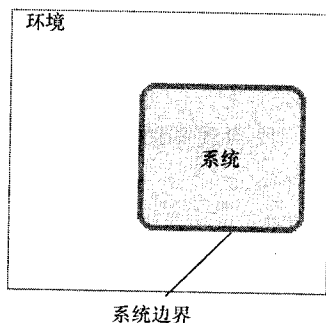


图 1.1 系统与环境

的界面就是容器,此界面是具体的;若在敞口容器中进行,生成的氢气进入空气中,此时系统与环境的界面实际不存在,此界面只能是假想的。

根据系统和环境之间通过界面交换物质和能量的情况不同,可把系统分成三类:

(1) 孤立系统(isolated system)。与环境之间既无物质交换又无能量交换的系统称为孤立系统(或隔离系统)。

(2) 封闭系统(closed system)。与环境之间只有能量交换而无物质交换的系统称为封闭系统。

(3) 敞开系统(open system)。与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统称为敞开系统(或开放系统)。

三类系统的划分是人为的,其目的是便于研究。例如,在一个保温良好的保温瓶内盛有水,再将瓶塞塞紧,指定水为系统。如果水的温度始终保持不变,水可看做孤立系统;如果保温效果不好,水的温度发生改变,表明系统与环境中能量交换,水就是封闭系统;如果再把瓶塞打开,水分子可以自由出入系统和环境,此时水就是敞开系统。

系统内任何物理性质和化学性质完全相同的部分称为相(phase),相与相之间有界面分开。只有一个相的系统称为单相系统(homogeneous system),如只由真溶液或气体构成的系统;包含两个或两个以上相的系统,称为多相系统(heterogeneous system),如冰-水-水蒸气三者构成的系统称为三相系统。

1.2 化学反应速率及其表示法

在一定条件下,化学反应中的反应物转变为生成物的速率称为化学反应速率(reaction rate)。它用单位时间内反应物浓度(或分压)的减小或生成物浓度(或分压)的增加来表示。SI制单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ (浓度单位常用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)或 $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{Pa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

若反应速率以某一时间间隔内,反应物或生成物浓度或分压的改变量表示,则称为平均速率,以 $\bar{r}_c$ 、 $\bar{r}_p$ 表示,如下述反应:



反应速率若以 CO_2 浓度的增加表示,则

$$\bar{r}_c(\text{CO}_2) = \frac{\text{CO}_2 \text{ 浓度的改变量}}{\text{相应的时间间隔}} = \frac{\Delta c(\text{CO}_2)}{\Delta t} \quad (1-1)$$

若以 CO 浓度的减少表示,则

$$\bar{r}_c(\text{CO}) = -\frac{\Delta c(\text{CO})}{\Delta t} \quad (1-2)$$

由于 CO 的量随反应时间的延长而减少, $\frac{\Delta c(\text{CO})}{\Delta t} < 0$, 故在反应速率表示式前面加

上负号。

当反应中各反应物和生成物的化学计量数不等时,选用不同反应物或生成物的浓度或分压变化表示反应速率,其值不等。但它们之间存在如式(1-3)所描述的关系:

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta c(A)}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta c(B)}{\Delta t} = \frac{1}{g} \frac{\Delta c(G)}{\Delta t} = \frac{1}{h} \frac{\Delta c(H)}{\Delta t} \quad (1-3)$$

气态 CO 和 NO₂ 转化为 CO₂ 和 NO 的反应,当温度为 673.15 K,初始浓度为 $c(\text{CO}) = c(\text{NO}_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,实验测得 CO 浓度随时间变化的数据列于表 1.1 中。

表 1.1 CO 浓度随时间变化

时间/s	0	10	20	30	...	100
浓度/(mol · dm ⁻³)	0.100	0.067	0.050	0.040	...	0.018

根据表 1.1 中数据,反应在第一个 10 s 内的 $\bar{r}_c(\text{CO})$ 是

$$\bar{r}_c(\text{CO}) = -\frac{\Delta c(\text{CO})}{\Delta t} = -\frac{0.067 - 0.100}{10 - 0} = 0.0033 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

第 10 s 到第 20 s 间隔内的 $\bar{r}_c(\text{CO})$ 是

$$\bar{r}_c(\text{CO}) = -\frac{0.050 - 0.067}{20 - 10} = 0.0017 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

计算说明,物质的浓度(或分压)随时间的变化率不是常数,而是随着反应时间的增长逐渐减慢的,因此,平均速率不是化学反应的真实速率。

化学反应的真实速率是瞬时速率,它是时间间隔无限趋近于零时,反应物浓度或生成物浓度的改变量与时间间隔的比值的极限。

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐采用以反应进度(extent of reaction,表示化学反应程度的物理量) ξ 随时间 t 的变化率来表示反应进行的快慢程度(瞬时速率,也称为真实速率),称为转化速率 J ,即对于反应 $0 = \sum_B \nu_B B$,有

$$J \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d\xi}{dt} \quad (1-4)$$

对于任一反应 $aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$,都可表示为 $0 = \sum_B \nu_B B$ 。若参与反应的某物质 B 的物质的量变化为 dn_B ,则反应进度为 $d\xi = \frac{1}{\nu_B} dn_B$ 。其中: ν_B 为物质 B 的化学计量数; n_B 为物质 B 的物质的量,反应进度 ξ 的单位为摩尔。因此

$$J = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$

$$J = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dn_G}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dn_H}{dt} \quad (1-5)$$

通常用单位时间、单位体积内发生的反应进度来表示反应速率,即 $r = \frac{J}{V}$ 。

对于恒容反应,则反应速率 r 为

$$r = \frac{J}{V} = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dc_G}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dc_H}{dt} \quad (1-6)$$

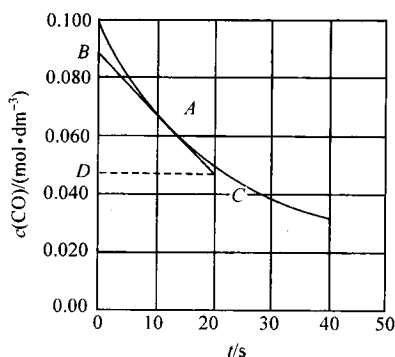


图 1.2 瞬时速率示意图

瞬时速率可用作图法求得。以纵坐标表示反应物浓度、横坐标表示时间,即可得到浓度随时间变化的曲线,称为 $c-t$ 曲线。

图 1.2 是根据表 1.1 中数据作出的。若求指定时刻以浓度变化表示的瞬时速率,可在横坐标上找一条与 $c-t$ 曲线交于 A 点的垂直线。通过 A 点作 $c-t$ 曲线的切线,在切线上任取两点 C、B,由该两点分别作平行于纵坐标和横坐标的直线,并交于点 D,构成一个直角三角形,则第 10 s 时的瞬时速率为

$$\begin{aligned} r(\text{CO}) &= -\frac{dc(\text{CO})}{dt} = \frac{BD}{CD} \\ &= \frac{0.084 - 0.044}{20.0 - 0.0} = 0.002 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \end{aligned}$$

由此可知,瞬时速率是物质浓度随时间变化的曲线上某点切线的斜率。

1.3 化学反应速率理论

化学反应的速率千差万别:火药的爆炸,万分之一秒内就能完成;溶液中的离子反应几乎瞬间实现;有机反应往往需要数小时或数日才见成效;金属的腐蚀、橡胶的老化则要数月或数年才显示其变化;岩石的风化、石油、煤层的形成几千年也不易觉察。为什么会出现如此大的差异?这可从反应物的本性及与反应有关的浓度、压力、温度、催化剂等外界条件去研究。而碰撞理论和活化配合物理论(过渡状态理论)正是从反应物的本性出发,对反应速率作了较为科学的阐述。

1918 年,路易斯(Lewis)运用气体分子运动论的成果提出了反应速率的碰撞理论(collison theory)。该理论认为,任何化学反应的实现,首先是反应物分子间必须相互碰撞,但反应物分子间的大多数碰撞并不发生反应,这种碰撞称为无效碰撞,只有少数碰撞才能生成产物,这种碰撞称为有效碰撞。能发生有效碰撞的分子

称为活化分子。

活化分子间的碰撞能发生反应可用气体分子的能量分布给予解释。气体分子运动论说明,一定温度下,气体分子具有不同的运动速率和能量。其能量分布如图 1.3 所示,曲线峰值对应的速率为最概然速率 v_p ($v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$),相应的动能值为 $E_p = \frac{1}{2}mv_p^2 = kT$ 。图 1.3 清晰地表明,一定温度的分子百分数较大,只有少数分子具有比平均能量高得多的能量(能量大于或等于 E_c),这种分子就是活化分子,只有这些活化分子在反应中能够克服碰撞分子间电子云的斥力,使原子重排,发生有效碰撞,产生新物质。

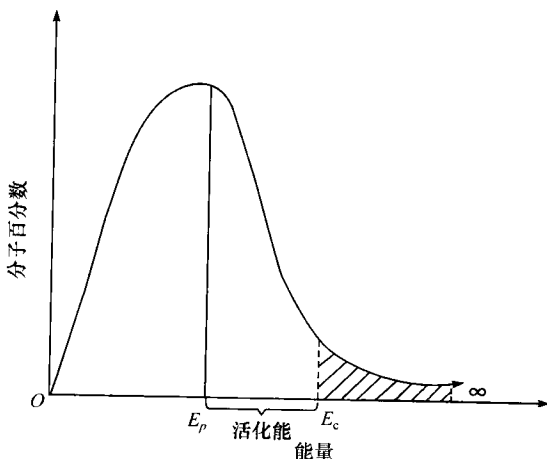


图 1.3 麦克斯韦分布函数图

活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差值($E_c - E_p$)称为活化能(activation energy),图 1.3 中阴影部分面积表示活化分子百分数。

由图 1.3 可见,阴影面积越大,活化分子百分数越大,活化分子越多,则反应物分子间有效碰撞越多,反应速率越快;反之,反应速率越慢。

碰撞理论比较直观明了,但由于该理论将分子视为无内部结构和运动的刚性球体,因而只能解释那些结构简单的反应,对于结构复杂的反应则无能为力。

随着人们对原子、分子结构认识的深入,反应速率理论得到了发展。艾林(Eyring)在量子力学和统计力学的基础上,提出了活化配合物理论,即过渡状态理论(transition state theory)。

该理论认为:高能量分子间的碰撞,只有那些取向适当的碰撞才能发生反应,形成产物。 CO 和 NO_2 的反应,之所以 O 原子能发生转移,生成 CO_2 和 NO ,就是只有在 CO 分子中的 C 原子与 NO_2 分子中的 O 原子而不是 N 原子发生碰撞,而

且 C—O 键和 N—O 键在一条直线上,碰撞的取向才是适当的。

该理论还认为:化学反应的实质是一些具有高能量的分子借助能量的传递,使反应物分子的化学键减弱、断裂,形成产物分子的化学键。在此过程中,反应物分子先形成一个高能量的、不稳定的活化配合物(activated complex)(过渡状态, transition state),此活化配合物既能转化为产物,也能转化为反应物。如上述反应中,当具有高能量的分子定向靠近到一定程度时,电子云相互穿透形成活化配合物,活化配合物中原来的键 $\text{N}\cdots\text{O}$ 减弱,新键 $\text{C}\cdots\text{O}$ 逐渐形成,该活化配合物能量高、不稳定,既可形成产物,也可形成反应物,如图 1.4 所示。

根据活化配合物理论,将 CO 与 NO_2 反应过程中的势能变化关系绘于图 1.4 中, R 点表示反应物平均势能, P' 点表示活化配合物的势能, P 点表示产物的平均势能。只有当反应物分子吸收的能量达到活化状态能峰时,才产生有效碰撞,形成活化配合物。然后释放能量形成产物,此时系统的平均势能降到 P 点。按照活化配合物理论,即过渡态 P' 点与始态 R 点平均势能之差 ΔE_1 称为正反应的活化能。如果正反应经过一步即可完成,则其逆反应也经过一步完成,而且正、逆两个反应经过同一个活化配合物中间体,这就是微观可逆性原理。同理,逆反应由 $\text{NO} + \text{CO}_2$ 生成反应物,也要爬过 P' 点,也要吸收最低能量 ΔE_2 ,即 P' 点与 P 点平均势能之差,为逆反应的活化能。 ΔE_1 、 ΔE_2 的差值是该反应的热效应 ΔU 。当 $\Delta U = \Delta E_1 - \Delta E_2 < 0$ 时,正反应为放热反应,则逆反应 $\Delta U = \Delta E_2 - \Delta E_1 > 0$,为吸热反应。

由此可见,化学反应的关键是反应物分子首先必须吸收一定能量,即活化能,达到活化状态才能产生有效碰撞,形成中间活化配合物,继而形成产物。与图 1.4 类似,在图 1.5 中,相比峡谷 A 点,圆石块在峡谷 B 点处于一个势能更低(或更稳

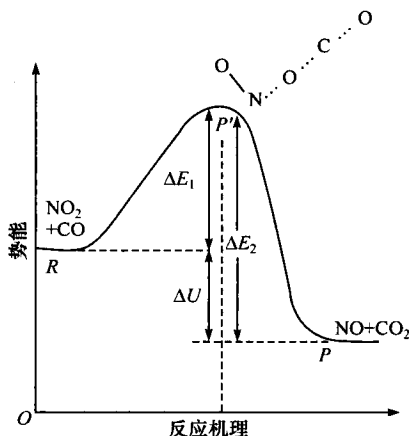


图 1.4 反应机理-势能图

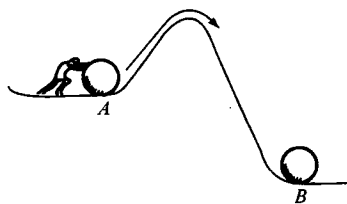


图 1.5 圆石块的势能图像示意图

定)的状态。但是,在圆石块从A点到达B点并停止在B点之前,必须取得能量,以克服阻止它从一个状态转到另一个状态的势垒。

活化配合物理论是从分子内部结构及运动的角度讨论反应速率的,它比碰撞理论更深刻地揭示了反应速率差异的本质。然而,许多反应的活化配合物无法用实验确定,加之计算繁杂,此理论的应用受到限制。

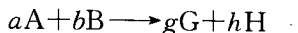
无论是碰撞理论还是活化配合物理论,均说明反应速率与活化能的大小密切相关。一定温度下,活化能越大,活化分子百分数越小,反应速率越慢;活化能越小,活化分子百分数越大,反应速率越快。不同的化学反应具有不同的活化能,一般反应的活化能为 $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.4 影响化学反应速率的因素

1.4.1 浓度或分压对反应速率的影响——质量作用定律

化学反应实际经过的途径或微观进行的过程称为反应机理。根据反应机理的不同,化学反应分为基元反应(elementary reaction)和非基元反应,反应物分子只经过一步直接形成产物的反应称为基元反应。不论是基元反应还是非基元反应,在一定温度下,增大反应的浓度或分压,可以提高反应速率。这可用反应速率理论解释。在一定温度、单位体积内,活化分子数与反应物分子总数成正比,活化分子百分数为一定值。增大反应物浓度或分压,实为增大单位体积内的分子总数,活化分子数也相应增大,但百分数不变。由于活化分子数的增加,分子间的有效碰撞也增多,反应速率则随之加快。

在单相基元反应系统中,反应速率与反应物的浓度或分压有无定量关系? 1962~1879年,古德贝格(Guldberg)和瓦格(Waage)根据实验指出,一定温度下,基元反应的反应速率与反应物浓度(或分压)以反应式中化学计量数为方次的乘积成正比。此定量关系称为质量作用定律(law of mass action),它的数学表达式称为反应速率方程,对于任一单相基元反应:



反应速率 r 与浓度 c 的关系为

$$r = -\frac{dc(A)}{dt} = kc_A^a c_B^b$$

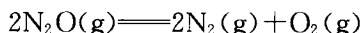
或

$$r = -\frac{dp(A)}{dt} = k_p p^a(A) p^b(B) \quad (1-7)$$

式中; k 为反应速率常数,等于反应物为单位浓度(单位分压)时的反应速率,表明它与反应物的浓度无关,仅由反应物的本性决定,此外,它是温度的函数,并与反应

有无催化剂有关,反应速率常数的单位由各实际反应的速率方程决定; a 、 b 分别为 A、B 物质的化学计量数。

下列基元反应速率方程,表示为



$$r_c = k_c c^2(\text{N}_2\text{O})$$

或

$$r_p = k_p p^2(\text{N}_2\text{O})$$

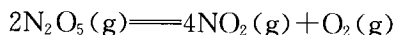


$$r_c = k_c c(\text{CO}) \cdot c(\text{NO}_2)$$

或

$$r_p = k_p p(\text{NO}) \cdot p(\text{CO}_2)$$

上述各例说明,质量作用定律中所指的浓度(或分压)的方次,正是基元反应中反应物的化学计量数。但质量作用定律不适用于非基元反应,它的速率方程中浓度的方次并不等于反应物的化学计量数,如反应



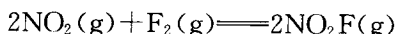
测得的速率方程是

$$r_c = k_c c(\text{N}_2\text{O}_5)$$

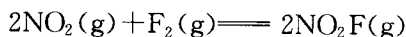
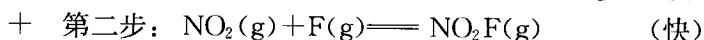
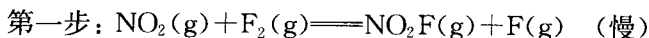
而不是

$$r_c = k_c c^2(\text{N}_2\text{O}_5)$$

这是由于非基元反应是由多个基元反应组成的复杂反应,质量作用定律适用于复杂反应的每一个基元反应,而不一定适用于整个反应,如反应



反应经历两步基元反应完成:



两步反应的速率不同,总反应的速率受最慢的那一步的速率控制,慢反应的速率就是总反应的速率,故速率方程为 $r_c = k_c c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{F}_2)$ 。

反应速率方程中浓度项(或分压项)的指数 a 、 b 之和称为反应的级数(order of reaction), a 、 b 称为相应反应物在此反应中的级数。从基元反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的速率方程可知,该反应的级数为 2,是二级反应,对 CO 和 NO_2 均是一级反应。有的反应,特别是许多发生在固体表面的反应,其反应速率与反应物的浓度或分压无关,这类反应的反应级数为 0,称为零级反应。

化学反应速率方程和反应级数均由实验测定,只有基元反应才能由反应方程式直接导出,这类反应极少,多数反应是复杂反应。反应级数表示反应物浓度对反应速率的影响程度,级数越大,反应物浓度对反应速率的影响越大。

多相反应的速率与温度、催化剂、接触面积、扩散作用等因素有关,增大接触面积、摇动、搅拌等均有利于反应的进行。反应物中的纯固态及纯液态物质的浓度可