

声 明

本电子书由中国农业出版社数字出版，相关权利归中国农业出版社拥有。读者、著作权人和（或）依法可以行使著作权的权利人如有疑问，请与中国农业出版社联系：

地址：北京市朝阳区麦子店街 18 号楼

邮编：100026

电话：010-64194921 010-65005894

E-mail:lishanzhao@sina.com

中国农业出版社

全国高等农业院校教材

普 通 化 学

北京农业大学主编

农 业 出 版 社

内 容 提 要

本教材是根据1982年农业部委托北京农业大学主编，由15所高等农业院校共同审定的《普通化学教学大纲》及我们在执行该大纲过程中的教学经验，经修改后而编写的。可用为高等农业院校普通化学的教材和参考书。

前 言

1982年全国高等农业院校普通化学教学大纲审定会在农牧渔业部的领导下，审定通过了一个比较适合于高等农业院校使用的普通化学教学大纲。北京农业大学按大纲要求随即编写了一本普通化学教材，这个教材经我校和不少兄弟院校三年来的使用及两次内容上的修改，我们认为基本上已能符合大纲要求及我国当前的实际情况，因此就以此教材为基础编写了这本教科书。

本书在内容的安排上是以基本化学原理为主，元素化学为辅。化学原理部分是先宏观后微观，从一般的化学动力学知识开始，继而从化学变化中的能量变化出发，简单介绍化学热力学基本知识，然后再从微观角度进一步阐述近代物质结构的基本概念，并将这些原理、规律和基础知识应用于各类平衡之中加以深化。元素化学部分主要是根据农业实际需要，扩大感性知识，并具体应用各种化学原理、平衡规律和结构知识，初步解释元素及其化合物的性质和变化规律。

在选材的深广度上，我们力求与国内外同类教材的水平相适应，但也照顾到能与目前中学化学教材衔接，既考虑到农业科学对化学的需要，也同时注意到本门学科的系统性。对于一些新增添的内容如分子轨道、晶体场理论、热力学基础等也根据本书的实际需要只作一般的介绍，即仅阐明其基本概念和具体应用而不作进一步的推导。

为了培养学生分析和解决问题的能力，在每章之末皆有小结，并附有思考题和习题以便于自学。

由于水平所限，书中误谬之处在所难免，希望采用本书的兄弟院校和读者能提出宝贵的批评和意见。

本书是在原北京农业大学普通化学教材的基础上集体编写的：第一、九章由赵士铎同志编写，吴金如同志曾参加了原教材的讨论并编写了第二、四章，改编时因吴金如同志已调福建农学院任教，故本教材第二、三、八章由赵义芳同志重新编写，第五、六章由邝文焕同志编写，第七章由刘宝元同志编写，第四、十、十一章由陈建成同志编写，全书由陈建成同志统稿主编。

编 者

一九八五年十月

主 编 陈建成 (北京农业大学)
编 者 刘宝元 (北京农业大学)
邝文焕 (北京农业大学)
赵义芳 (北京农业大学)
赵士铎 (北京农业大学)
吴金如 (福建农学院)

目 录

前 言

第一章 化学反应速度	1
第一节 几个基本概念	1
第二节 浓度对化学反应速度的影响	3
第三节 反应速度的碰撞理论	7
第四节 温度对化学反应速度的影响	9
第五节 反应速度的过渡态理论简介	11
第六节 催化剂对化学反应速度的影响	12
本章小结	15
思考题	16
习 题	16
第二章 化学热力学基础	18
第一节 基本概念	18
第二节 热力学第一定律及其应用	20
第三节 热化学	22
第四节 化学反应的方向	27
本章小结	34
思考题	35
习 题	36
第三章 化学平衡	38
第一节 可逆反应和化学平衡	38
第二节 平衡常数	38
第三节 平衡常数与反应自由能变化的关系	41
第四节 化学平衡的移动	42
本章小结	48
思考题	48
习 题	49
第四章 水、溶液和胶体	51
第一节 水	51
第二节 分散系	54
第三节 溶 液	55
第四节 胶体溶液	63
第五节 高分子化合物溶液和凝胶	68
第六节 乳浊液和表面活性物质	69

本章小结	70
思考题	72
习 题	72
第五章 原子结构和周期系	74
第一节 氢原子光谱和玻尔理论	74
第二节 核外电子运动特性	77
第三节 波函数	80
第四节 屏蔽效应和穿透效应	90
第五节 原子结构和元素周期系	93
第六节 元素性质的周期性变化	99
本章小结	105
思考题	105
习 题	106
第六章 化学键和分子结构	108
第一节 离子键	108
第二节 共价键	112
第三节 杂化轨道理论	119
第四节 分子轨道(MO)理论简介	124
第五节 分子的极性和离子的极化	129
第六节 分子间力	133
第七节 晶体结构	136
本章小结	141
思考题	142
习 题	143
第七章 电离及沉淀平衡	145
第一节 弱电解质与强电解质	145
第二节 弱电解质的电离	149
第三节 水的电离及pH值	156
第四节 盐类的水解	160
第五节 缓冲溶液	166
第六节 酸碱的质子理论	172
第七节 难溶电解质的沉淀平衡	176
本章小结	185
思考题	187
习 题	188
第八章 络合物(配位化合物)	190
第一节 络合物的基本概念	190
第二节 络合物的化学键理论	193
第三节 络合平衡	201
第四节 螯合物	209
第五节 络合物化学的应用	213
第六节 酸碱理论的发展	214

本章小结	216
思考题	217
习 题	218
第九章 氧化还原反应	219
第一节 氧化还原反应的基本概念	219
第二节 氧化还原反应方程式的配平	220
第三节 原电池和电极电势	224
第四节 氧化还原反应的方向及完成程度	234
本章小结	242
思考题	243
习 题	244
第十章 非金属元素选述	247
第一节 卤素及其主要化合物	247
第二节 氧和硫及其主要化合物	254
第三节 氮和磷及其主要化合物	259
第四节 碳和硅及其主要化合物	263
第五节 稀有气体、大气和大气污染	266
第六节 非金属元素通性	268
本章小结	270
思考题	272
第十一章 金属元素选述	274
第一节 金属通性	274
第二节 s区金属元素概述	275
第三节 p区金属元素概述	279
第四节 过渡金属元素概述	280
第五节 金属元素与环境污染	288
本章小结	292
思考题	294
附 录	295
一、SI 基本单位及常用常数	295
二、常用酸、碱的比重、百分浓度和当量浓度	298
三、无机酸、碱在水中的电离常数	298
四、难溶化合物的溶度积	300
五、一些物质的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵	302
六、一些水合离子的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵	304
七、标准电极电势表	305
八、习题答案	310
九、对数表	313
十、主要参考书目	315

第一章 化学反应速度

人们在研究某一化学变化时,首先要搞清的两个基本问题是:第一,这个反应在一定条件下能否自发进行?若能,则其完成程度如何?此即化学反应的方向及程度问题;第二,该反应进行得快慢如何?即化学反应的速度问题。前一问题,为化学热力学研究的对象,待以后章节中讨论;后一问题,属化学动力学研究的范畴,本章将介绍一些有关的基本知识。

不同的化学反应,进行快慢千差万别。有些,如酸碱中和等大部分在水溶液中进行的离子反应,以及爆炸反应等,进行得极快,瞬时即可完成。另一些,如某些较复杂的氧化还原反应,有机反应等,进行得缓慢,往往要数秒,数分,甚至数日方可完成。还有些反应,如常温常压下 H_2 与 N_2 化合为 NH_3 的反应,进行得极慢,以至人们无法察觉。

同一化学反应,在反应条件不同时,进行的快慢亦大不相同。如合成氨反应,在高温、高压并加入催化剂的条件下,就能较迅速地进行。因此,化学反应进行得快慢,是由反应本质及反应条件共同决定的。

化学动力学不仅研究化学反应进行快慢的规律,还要应用这些规律指导我们如何人为控制反应速度。因此,化学反应速度问题无论在理论上还是在实践中,都十分重要。

第一节 几个基本概念

一、平均速度与瞬时速度

所谓化学反应速度,是用以说明一化学反应在一定条件下进行得快慢的物理量。化学反应速度通常用单位时间内生成物浓度的增加或反应物浓度的减少来表示。时间单位可取秒(s),分(min)或小时(h)等,浓度一般用摩/升($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)表示。例如,在某条件下, N_2 与 H_2 反应生成 NH_3 , 反应过程中各物质浓度变化情况如下:

	N_2	+	3H_2	$=$	2NH_3
起始浓度($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	1.0		3.0		0
2 秒后浓度($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.8		2.4		0.4

若用生成物 NH_3 的浓度变化表示该反应速度, 则得:

$$\bar{v}_{\text{NH}_3} = \frac{0.4 - 0}{2} = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

若用反应物 N_2 的浓度变化表示该反应速度, 则得:

$$\bar{v}_{\text{N}_2} = - \frac{0.8 - 1.0}{2} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

算式前的负号，表示反应物浓度的减少。

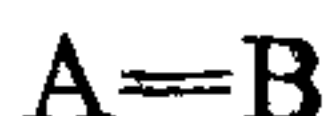
若用反应物 H_2 的浓度变化表示该反应速度，则得：

$$\bar{v}_{\text{H}_2} = - \frac{2.4 - 3.0}{2} = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

从上例可见，由于化学反应式中各物质的计量系数往往不同，所以用不同的反应物或生成物的浓度变化表示同一反应的速度，数值也往往不同。故现规定，以各个不同的速度项除以各自在反应式中的计量系数的值来表示某反应的速度。如上例中，该化学反应速度为：

$$\bar{v} = \frac{1}{3} \bar{v}_{\text{H}_2} = \bar{v}_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} \bar{v}_{\text{NH}_3} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

以上所得，实际为该反应在 0—2 秒内的平均速度 $\bar{v}$ 。实验证明，几乎所有化学反应的速度都随反应时间的变化而不断地变化。一般说来，反应刚开始时速度较快，随反应进程中反应物浓度的减小，反应速度不断减慢。因此有必要应用瞬时速度的概念精确表示化学反应在某一指定时刻的速度。欲计算反应



在时刻 T_a 的瞬时速度 v_a ，可在 T_a 附近取一小的时间间隔 Δt ，当 Δt 趋近于零时，物质浓度在 Δt 内的变化量 Δc 与 Δt 的比值（用正值表示）即为所求：

$$v_a = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{dc}{dt}$$

上式表明，瞬时速度为浓度对时间的一阶导数（用正值表示）。式中正号表示生成物浓度的增加，负号表示反应物浓度的减少。

利用实验得出的反应物（或生成物）浓度——反应时间关系曲线，就可求出反应在各指定时刻的瞬时速度。例如若反应 $\text{A} = \text{B}$ 的反应物 (A) 浓度——反应时间关系曲线如图 1—1 所示，则该曲线在 T_a 时刻的切线斜率之负值，即为该反应在 T_a 时刻的瞬时速度：

$$v_a = - \frac{\overline{bc}}{\overline{cd}}$$

由于瞬时速度真正反映了化学反应进行的快慢，所以比平均速度更重要，有着更广泛的应用。故以后凡提到反应速度，一般均指瞬时速度。

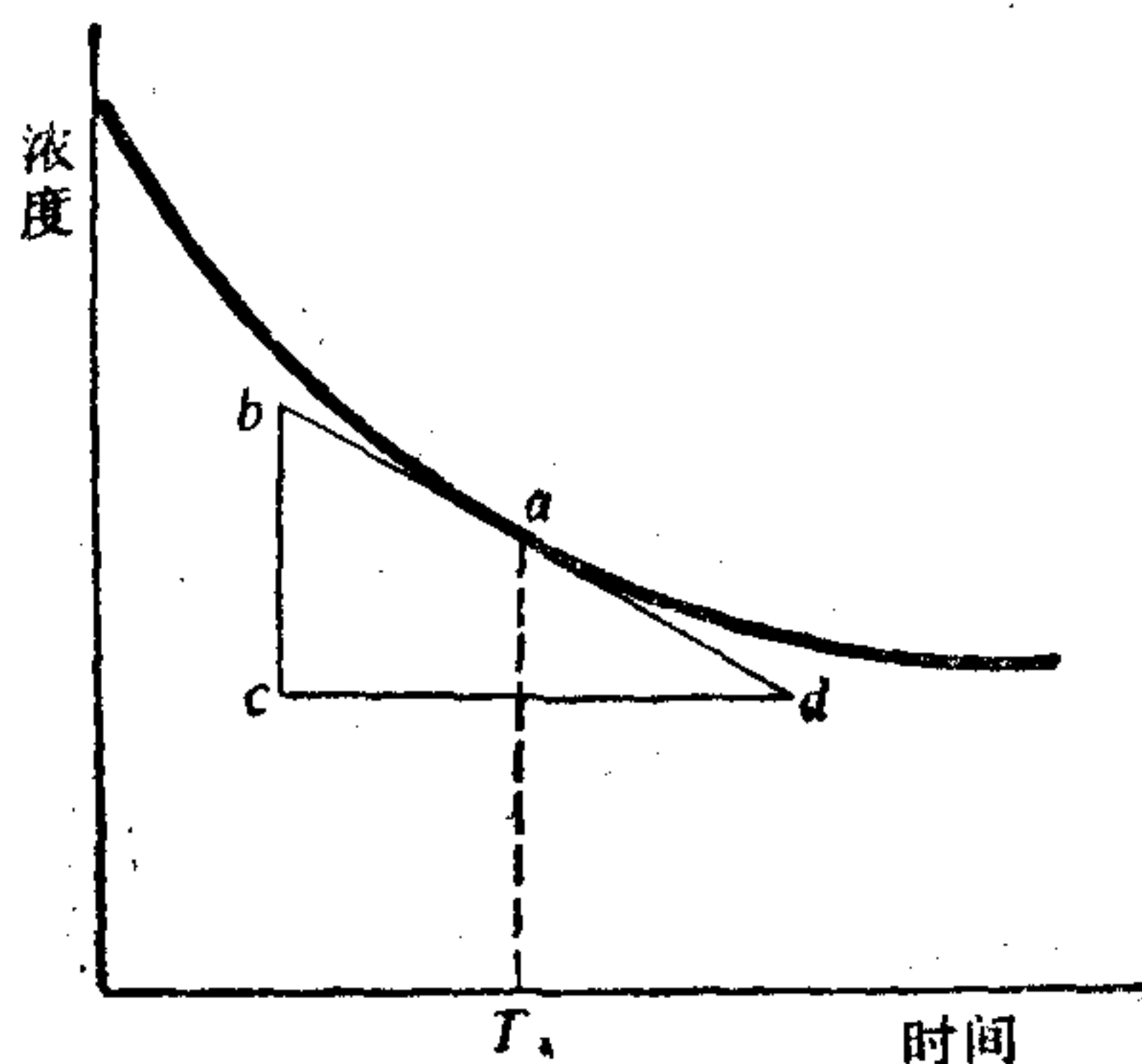


图 1—1 反应物浓度——反应时间关系曲线

按反应速度表示的规定, 反应



在某一指定时刻的反应速度可表示为:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{g} \cdot \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \cdot \frac{d[H]}{dt}$$

二、简单反应与复杂反应

化学动力学中, 按反应机理的不同, 把化学反应分为简单反应和复杂反应两大类。所谓反应机理, 指的是反应物变为产物过程中所经历的途径。例如反应

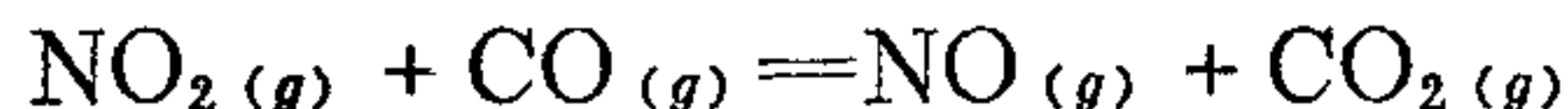


并非氢分子与碘分子直接作用, 一步就生成碘化氢。此变化所经历的反应途径(反应机理)为:



即分为两步完成。其中步骤(1)和(2), 都是反应物微粒间(I_2 间, H_2 与 $2I$ 间)一步直接实现的变化, 称为基元反应。

若某反应仅由一个基元反应构成, 则称之为简单反应。例如:

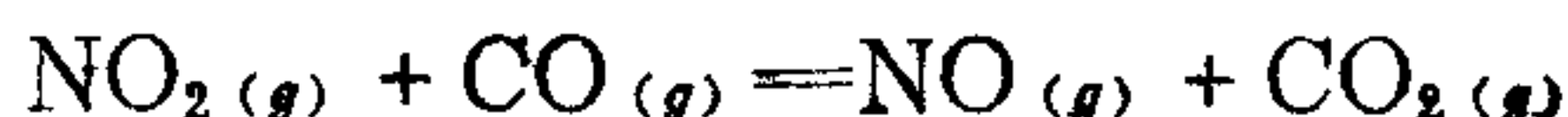


就是一步直接实现的, 是简单反应。若某反应是由几个基元反应构成, 分几步实现的, 则称之为复杂反应或非基元反应。例如 H_2 与 I_2 化合为 HI 的反应就是复杂反应。绝大多数化学反应都是复杂反应。

一个复杂反应中, 各步基元反应的速度并不相同。如上例中, 步骤(1)进行得很快, 而步骤(2)较慢。很明显, 最慢的一步基元反应的速度决定了整个复杂反应的速度, 故称之为速度决定步骤。

第二节 浓度对化学反应速度的影响

很早以前, 人们已注意到反应物的浓度对反应速度的影响, 比如物质在纯氧气中要比在空气中更剧烈地燃烧。为了定量描述二者间的关系, 挪威学者古德葆(Guldberg)和魏格(Waage)在大量实验事实的基础上, 于1863年提出了著名的质量作用定律: 在一定条件下, 基元反应的速度与各反应物摩尔浓度(以方程式中该物质的系数为指数)的乘积成正比。例如基元反应:



其反应速度正比于 NO_2 与 CO 浓度之乘积:

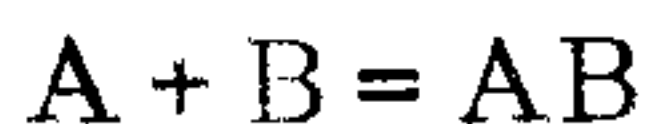
$$v \propto [NO_2] \cdot [CO]$$

或写为:

$$v = k \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{CO}]$$

此式称为速度方程式, 表示在一定条件下反应物浓度对速度的影响。

我们可对质量作用定律先做一初步解释。基元反应



之能够发生, 基本条件为反应物质微粒 A 与 B 的直接碰撞。(反应物微粒可以是分子, 原子, 离子, 自由基等) 单位时间内, 单位体积反应体系中, A 与 B 碰撞的机会越多, 反应的机会就越多, 反应就越快。所以反应速度与反应物微粒的碰撞频率成正比。在一定温度下, 一固定容积的反应器中, 若存在 M 个 A 微粒和 N 个 B 微粒, 则 A 与 B 两个相碰的机会按组合原理应为

$$C_M^1 \cdot C_N^1 = M \cdot N \text{ 次}$$

即 A 与 B 两两相碰的机会与 A、B 微粒数的乘积相等, 亦即反应速度与 A、B 微粒数的乘积成正比。由于一定容积的反应器中, 反应物 A、B 的微粒数分别与它们的摩尔浓度成正比, 故可得:

$$v \propto [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

即:

$$v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

表明基元反应 $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ 的反应速度遵从质量作用定律。

对于基元反应 $2\text{A} = \text{B}$, 若容积一定的反应器中含 A 微粒 N 个, 则 A 微粒两两相碰的机会为

$$C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2} \text{ 次}$$

因 N 一般是很大的数字 ($\sim 10^{23}$), 故 $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$, 于是可得:

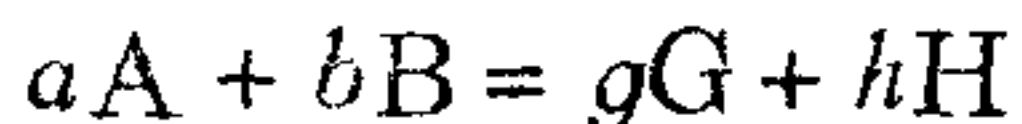
$$v \propto N^2, \text{ 或: } v \propto [\text{A}]^2$$

即:

$$v = k \cdot [\text{A}]^2$$

表明基元反应 $2\text{A} = \text{B}$ 的反应速度亦遵从质量作用定律。

应用组合原理, 同样可证得对任一基元反应



$$v = k \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$$

即服从质量作用定律。

速度方程式中的 k 称为速度常数, 其数值为在一定条件 (温度, 催化剂) 下, 当各反应物浓度均为 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时化学反应的速度。在一定条件 (温度, 催化剂) 下, k 为定值, 不受反应物浓度, 压力变化的影响。当温度改变或有催化剂加入时, k 值就要发生变化。显然, k 值决定于反应的本性和反应温度。 k 值一般都由实验测定。

速度方程式中，浓度乘积项里各物质浓度的指数之和称为反应级数。例如若某反应的速度方程式为

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

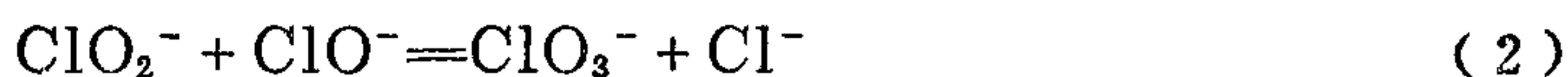
则该反应的级数为 $a + b$ 。

在应用质量作用定律时，以下两点应十分注意：

1. 质量作用定律只适用于基元反应。所以，对简单反应，可十分方便地按反应方程式中各反应物的计量系数写出其速度方程式。而对复杂反应，如



由于并非反应物微粒（三个 ClO^- 离子）直接相碰撞发生反应，所以不能简单地根据组合原理得出该反应速度与 ClO^- 离子浓度的立方成正比的结论，不能根据反应式中反应物的计量系数简单地写出其速度方程式 $v = k \cdot [\text{ClO}^-]^3$ 。实际上此反应的机理为：



由于质量作用定律可分别应用于各步基元反应，所以可用下列速度方程式表示各步反应速度的大小：

$$v_1 = k_1 [\text{ClO}^-]^2$$

$$v_2 = k_2 [\text{ClO}_2^-] \cdot [\text{ClO}^-]$$

其中步骤（1）为慢的反应，是速度决定步骤，故反应



的速度方程式为：

$$v = k \cdot [\text{ClO}^-]^2$$

故此反应为二级反应。

上例说明，不能根据反应式贸然写出复杂反应的速度方程式，也不能简单根据方程式中各反应物计量系数的和来确定复杂反应的级数。复杂反应的速度方程式及反应级数必须通过实验来测定。根据实验确定了速度方程式及反应级数，才能进一步深入研究反应机理。这是化学动力学中一个十分重要的问题。

2. 质量作用定律只适用于均匀体系中发生的反应，如气体间的相互作用，溶液中发生的作用，相互混溶的液体间的作用等。实验证明，多相体系内的反应，其反应速度与两相间的接触面大小及搅拌程度有关。如碳在氧气中燃烧，反应速度与氧气的浓度成正比，还与碳的粉碎程度有关。碳被粉碎得越细，其表面积就越大，与氧气作用的机会越多，反应越快。对有固体参加的反应，粉碎、分散、搅拌是加快反应进行的有利措施。所以对有固体参加的异相反应，只能应用速度方程式表示出与固体作用的气体或溶液的浓度对反应速度的影响，而把反应条件下固体表面性质对速度的影响归并到速度常数 k 中去。例如反应

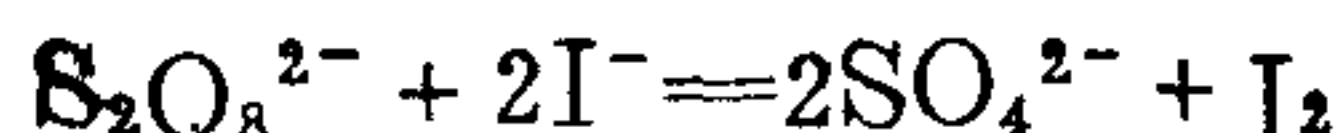


其速度方程式为：

$$v = k \cdot [\text{O}_2]$$

压力对有气体参加的化学反应速度的影响与浓度对速度影响原理相同。在一定温度下，气体浓度与压力成正比。所以对有气体参加的反应，增大压力，气体浓度增大，反应速度加快，反之，速度则减慢。压力对固体、液体和溶液体积的影响很小，故一般不考虑压力对非气体反应速度的影响。

例 1—1 在 25℃ 时，对反应



的反应物起始浓度和反应的初始速度作了测定，数据列于下表：

实验序号	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	I_2 起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	初速度 v ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	6.6×10^{-7}
2	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	1.3×10^{-6}
3	2.0×10^{-4}	5.0×10^{-3}	6.5×10^{-7}

(1) 写出上述反应的速度方程式并确定反应级数

(2) 计算 25℃ 时该反应的速度常数

解：

(1) 设反应的速度方程式为

$$v = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^x [\text{I}^-]^y$$

$$\text{则：} \quad v_1 = k_1 \cdot (1.0 \times 10^{-4})^x \cdot (1.0 \times 10^{-2})^y = 6.6 \times 10^{-7} \quad (1)$$

$$v_2 = k_2 \cdot (2.0 \times 10^{-4})^x \cdot (1.0 \times 10^{-2})^y = 1.3 \times 10^{-6} \quad (2)$$

$$v_3 = k_3 \cdot (2.0 \times 10^{-4})^x \cdot (5.0 \times 10^{-3})^y = 6.5 \times 10^{-7} \quad (3)$$

因三次实验均在 25℃ 进行，所以

$$k_1 = k_2 = k_3 = k$$

以 (1) 式除 (2) 式，得：

$$v_2/v_1 = \left(\frac{2.0 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-4}} \right)^x = 1.97$$

$$\therefore \quad x \approx 1$$

以 (3) 式除 (2) 式，得：

$$v_2/v_3 = \left(\frac{1.0 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-3}} \right)^y = 2$$

$$\therefore \quad y = 1$$

故此反应的速度方程式为：

$$v = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]$$

$$\text{反应级数} = 1 + 1 = 2$$

(2) 根据以上所得速度方程式, 可知:

$$k = \frac{v}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]}$$

分别将表中三组数据代入, 得:

$$k_1 = \frac{6.6 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-4} \times 1.0 \times 10^{-2}} = 0.66 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1.3 \times 10^{-6}}{2.0 \times 10^{-4} \times 1.0 \times 10^{-2}} = 0.65 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{6.5 \times 10^{-7}}{2.0 \times 10^{-4} \times 5.0 \times 10^{-3}} = 0.65 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\therefore k = \frac{1}{3} (k_1 + k_2 + k_3) = 0.65 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

第三节 反应速度的碰撞理论

基元反应 $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ 发生的基本条件是反应物微粒 A 与 B 的直接碰撞。但是否反应物微粒间的每一次碰撞都能发生反应呢? 如是, 则对气体反应来说, 由于气体分子不断地高速向各个方向运动, 反应物分子间碰撞机会极大, 所以一切气体反应都应瞬时即可完成; 又因为分子运动论已证明, 在一定条件下, 不同的气体分子在单位时间、单位体积反应容器中的碰撞次数几乎都是相同的, 所以任何气体反应进行的速度都应十分接近。这两点结论与气体反应的实际情况是不相符的: 实际反应速度比按气体分子运动论计算的结果小得多, 且不同的气体反应进行的速度也快慢不一, 有的相差甚远。显然, 并非反应物气体分子间的每一次碰撞都能发生反应。

为了解释有关反应速度的一系列问题, 路易斯 (Lewis) 于 1918 年根据气体分子运动论提出了反应速度的碰撞理论。其基本内容主要有两部分:

1. 化学反应的过程, 是反应物分子中的化学键被打开, 继而建立新的化学键的过程。破坏反应物分子中的化学键需要一定的能量, 因此, 只有那些相对动能足够大 (达到了某一最低限度值) 的分子间的碰撞, 其程度才足够猛烈, 才可能把分子运动的部分动能转化为分子内部具有的能量, 才能松动、破坏反应物分子中的化学键, 进而形成新的化学键, 产生新的分子。我们称这类反应物分子为活化分子, 活化分子所必须具有的最低动能为反应的活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。显然, 反应的活化能与反应物中涉及到的化学键的键能有关, 活化能的大小是由反应的本质决定的。

根据气体分子运动论可知, 在一定温度下, 体系中气体分子动能的分布遵从麦克斯韦—波尔兹曼分布定律, 如图 1—2 气体分子动能分布曲线所示, 图中横坐标是能量 E , 纵

坐标是个特定坐标，记为 $\frac{\Delta N}{N \Delta E}$ ，其中 N 为分子总数， ΔN 为在某一能量间隔 ΔE 内的分子数。这样，就可以使曲线下的面积（横、纵坐标的乘积）能代表能量在某一能量间隔 ΔE 内的分子分数，因为 $\Delta E \times \frac{\Delta N}{N \Delta E} = \frac{\Delta N}{N}$ 。因此，

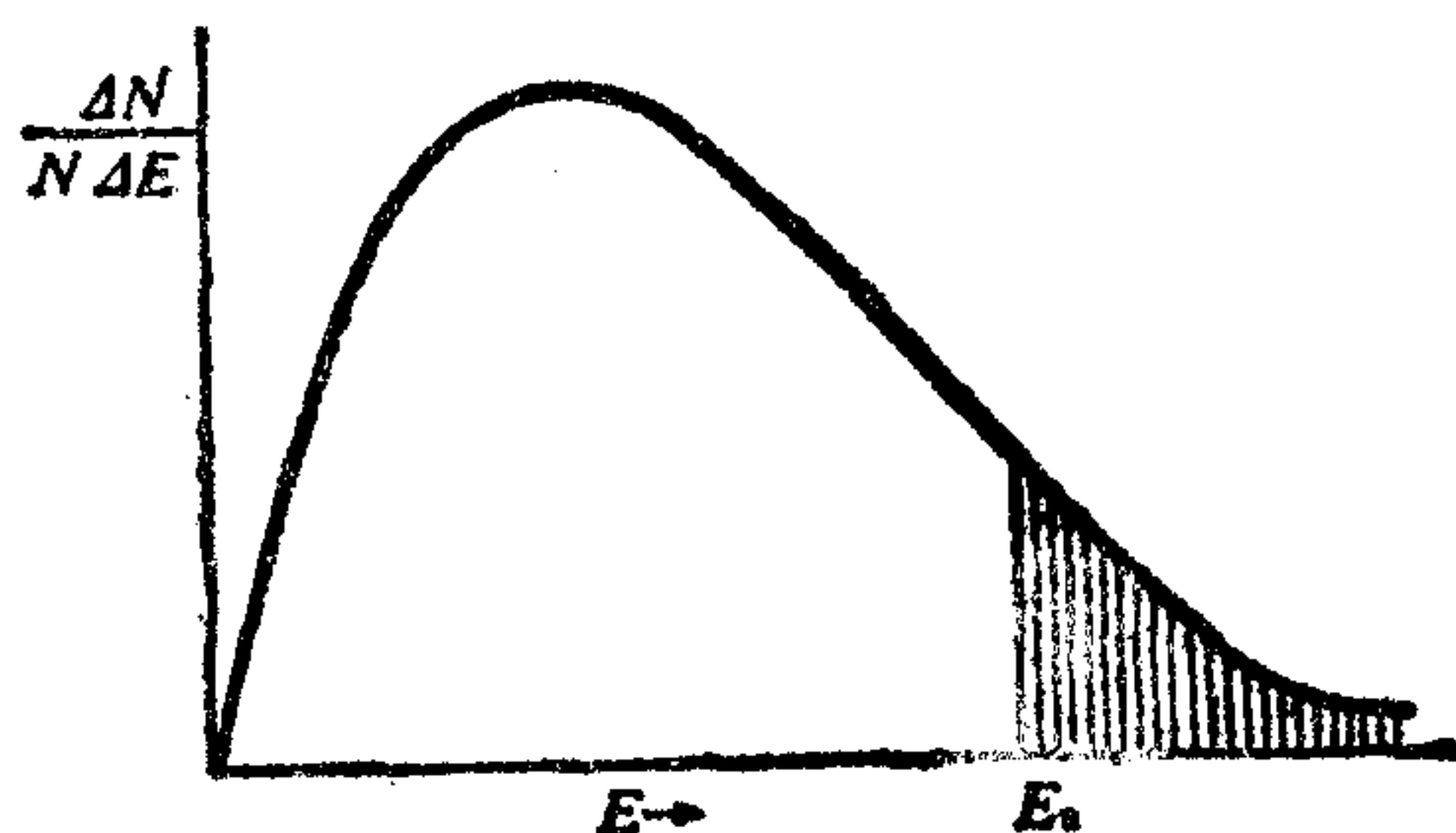


图 1—2 气体分子动能分布曲线

能量大于 E_a 的分子分数可用图中划线部分的面积表示。由图可见，一定温度下，体系中气体分子的动能可为 $0 \sim +\infty$ 间的一切值，但具有很高和很低动能的分子分数都很小。若以 E_a 代表反应体系中活化分子所应具有的最小动能，即反应的活化能，则活化分子分数 f 仅为一个很小的数值，且在一定温度下，反应的活化能愈高， f 愈小。这样，若在气体分子 A 与 B 碰撞一步生成产物的反应体系中， Z 为 A 与 B 的碰撞频率（单位时间内，单位体积反应体系中反应分子间的碰撞次数），则活化分子间的碰撞频率仅为 $f \cdot Z$ ，比 Z 要小得多，且在一定温度下活化能越高的反应，活化分子间的碰撞频率越低。

2. 活化分子间的反应，只有在它们彼此间取向适当的碰撞过程中才能发生。如反应



在活化的 NO_2 分子与 CO 分子碰撞时，只有 CO 分子中的碳原子沿一定方向与 NO_2 分子中的氧原子相碰，才能发生反应（见图 1—3）。这种碰撞，称为活化分子的有效碰撞。沿其它方向的活化分子间的碰撞均为无效。分子处于有利于反应取向的碰撞机会占全部碰撞机会的分数 P 称为取向因子。 P 值的大小与反应物分子的复杂性有关，反应浓度和温度对它都无影响。

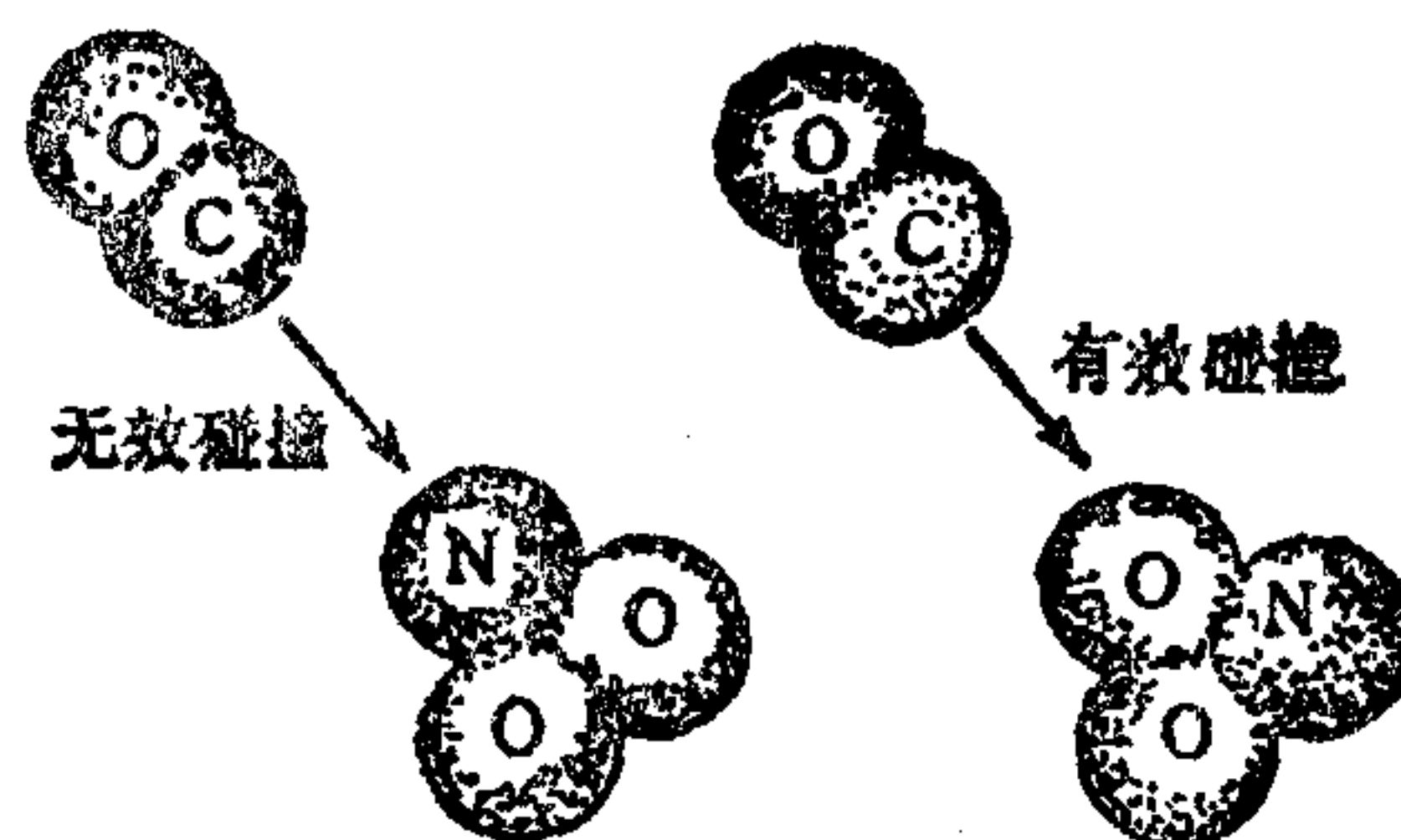


图 1—3 有效碰撞与无效碰撞

简言之，碰撞理论认为，并非反应物分子的任何一次碰撞都能导致反应的发生。只有互相碰撞的反应物分子的相对动能达到一定数值，且按一定取向发生的碰撞，方为有效。考虑活化分子在反应体系中所占比例的大小（ f ）及在有利于反应发生取向的碰撞机会占全部碰撞机会的大小（ P ）这二因素的影响，基元反应 $A + B = AB$ 的反应速度必然与 P, f, Z 三因素有关：

$$v = P \cdot f \cdot Z = P \cdot f \cdot Z_0 \cdot [A] \cdot [B]$$

式中 Z_0 为反应物均为单位浓度时的碰撞频率。 P, f, Z_0 数值的大小均与反应物浓度无关。

把上式与速度方程式 $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ 比较，得

$$k = P \cdot f \cdot Z_0$$

这样，碰撞理论给出了对速度常数 k 的解释。

碰撞理论圆满地解释了何以气体反应的速度比分子间的碰撞频率小得多，且不同的气体反应速度各异的原因。还可证明，碰撞理论不仅适用于气体反应，对溶液中进行反应也同样适用。

由以上讨论可见，上节就浓度对反应速度影响所做的分析过于粗糙。按碰撞理论的观点，反应物浓度变化后，使单位体积反应体系中活化分子数发生了变化，致使有效碰撞频率发生了变化，因此影响了反应速度。

第四节 温度对化学反应速度的影响

温度对化学反应速度的影响比浓度的影响要大得多。一般来说，反应温度每升高 10K，反应速度要提高为原速度的 2—4 倍，即 k 值变为原值的 2—4 倍。若某气体反应，反应温度每升高 10K， k 值变为原来的二倍，则反应温度升高 100K 时， k 值变为原值的 1,024 倍 ($2^{10} = 1,024$)，即反应速度增快约 1,000 倍。

是不是因为温度升高，反应物分子运动加快，提高了分子间的碰撞频率而使反应速度加快了呢？根据气体分子运动论计算，当温度由 300K 升高至 400K 时，气体分子间的碰撞频率只升高约 0.15 倍，比反应速度的增加倍数小得多。因此，温度升高使分子碰撞机会增多，并不是使反应速度加快的根本原因，相反，我们倒可认为在公式 $k = P \cdot f \cdot Z_0$ 中， Z_0 与 P 一样，是与温度变化基本无关的常数。

为定量描述温度对 k 值的影响，瑞典化学家阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 于 1887 年提出了著名的阿仑尼乌斯经验公式：

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

或写为对数形式：

$$\ln k = B - \frac{E_a}{RT}$$

并第一次提出了反应活化能的概念：式中 E_a 即代表反应的活化能。阿氏公式(指数形式)中的 A 称为指前因子，是与温度、浓度均无关的常数。 R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)， T 为热力学温度。遗憾的是阿仑尼乌斯并未给活化能做一清楚的定义，且对指前因子 A 也未能做出明确的解释。

根据麦克斯韦—波尔兹曼定律可知，体系中平动能超过某一确定值 E 的气体分子数占全部分子总数的分数为 $e^{-\frac{E}{RT}}$ 。所以，若某反应的活化能为 E_a ，则反应体系中活化分子分数

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$