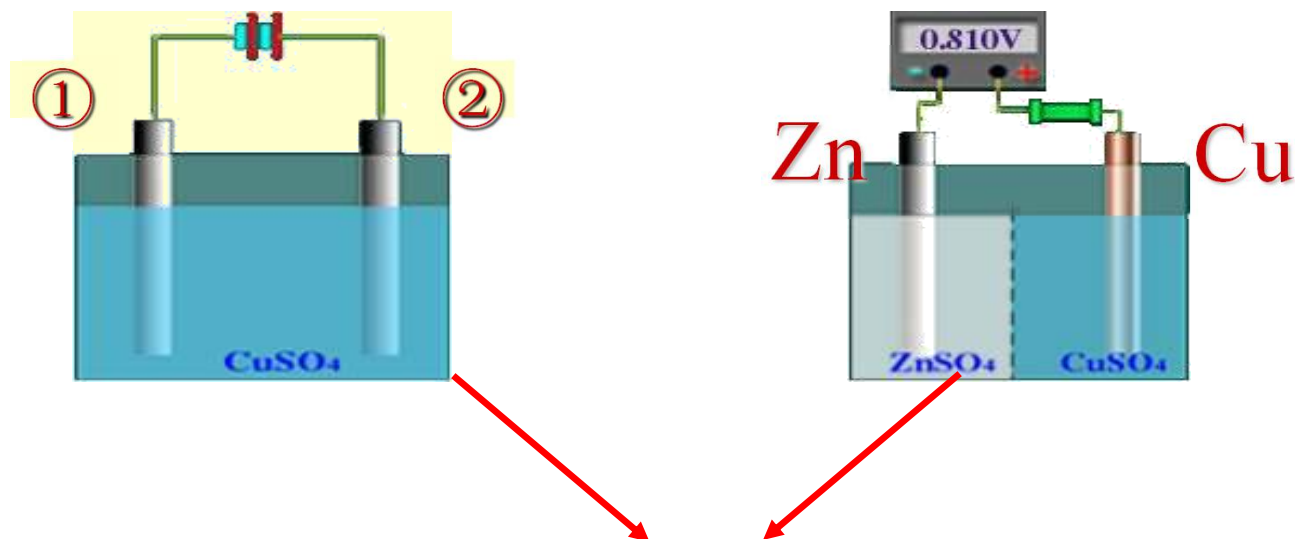

物理化学（下册）复习

2012-6-20

电化学部分

什么是电化学? 电化学是研究电能与化学能之间相互转化以及转化过程中有关规律的科学。

研究电解质溶液的性质以及在电极上发生的过程。



无论是原电池或电解池，都需要电极和沟通两个电极的电解质。可见借助电化学装置，实现化学能和电能之间的相互转化既需要电解质溶液中离子的定向迁移，承担导电任务，同时电极上发生氧化还原反应。二者缺一不可。

电化学学习内容:

电解质溶液 研究电解质溶液（离子、溶液）的导电能力、规律与溶液的热力学性质

可逆电池电动势与应用 在有非体积功的条件下化学反应的热力学问题；可逆电池电动势的测定与应用

电解与极化作用 非平衡条件下的电极过程；极化作用；电解时电极上的竞争反应

介绍: 金属的电化学腐蚀、防腐和金属的钝化、化学电源

1. 电解质溶液

■ 1.1 导体的分类

电子导体—靠自由电子的定向运动而导电

离子导体— 靠离子的定向运动导电，电解质溶液的导电能力与三种因素有关：所含离子的数目、价数、离子移动速率。

1.2 电解质溶液中离子的导电能力

在电解质溶液中, 由正、负离子的定向迁移共同承担导电任务

((1))离子运动速率(m/s)

$$r_+ = U_+ dE/dL$$

$$r_- = U_- dE/dL$$

离子运动速率的大小与离子本性(包括所带电荷、离子半径、水化程度)、温度、以及电场的电位梯度有关。

((2)) 离子迁移率 (离子淌度) ($\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)

$$dE/dL = 1 \quad r_+ = U_+ \quad r_- = U_-$$

离子淌度表示在单位电位梯度时离子在溶液中的运动速率,它与溶剂、温度、浓度有关。

((3)) 无限稀释水溶液中离子迁移率 U_+^∞ U_-^∞

无限稀释时,每一种离子是独立运动的,不受其它离子影响,无限稀释时离子迁移率反映离子导电能力的强弱。

(4) 离子迁移数 t_B

电解质溶液通电后，溶液中的正、负离子共同承担导电任务，由于正、负离子的迁移速率不同，所以所承担的导电任务的分数液不相同。

$$t_B = I_B / I = Q_B / Q$$

$$t_+ = U_+ / U_- + U_+ = r_+ / r_+ + r_- = Q_+ / Q$$

$$t_- = U_- / U_- + U_+ = r_- / r_+ + r_- = Q_- / Q$$

如果溶液中只有一种电解质，则：

$$t_+ + t_- = 1$$

如果溶液中有多种电解质，共有 i 种离子，则：

$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

迁移数的大小反映了**实验条件下**电解质溶液中某种离子导电能力的大小。迁移数的测定方法：希托夫法；界面移动法

1.3 电解质溶液的导电能力

(1) 电导、电导率、摩尔电导率、极限摩尔电导率

电导： $G = 1/R$ (S) (1/Ω)

大小与浓度、价数、离子移动速率、温度有关

电导率： $\kappa = G \times (L/A)$ (S/m) (1/Ω.m)

两极相距1m、两极距离1m²、中间放置1m³、电解质溶液时，溶液的电导值。其大小与浓度、温度、电解质种类有关

摩尔电导率： $\Lambda_m = \kappa / C$ (S.m²/mol)

将含有1mol电解质的溶液放入相距1m的电导池的两个平行电极之间所具有的电导.因为规定了相同的电解质的量、两极距离均为单位距离。所以摩尔电导率可用于比较不同电解质的导电能力。

极限摩尔电导率:

$$\Lambda_m^\infty$$

摩尔电导率规定了电解质的量为 1mol 、两极距离均为单位距离。但电解质中离子的迁移速率是共存离子相互作用的结果。

无限稀释时,每一种离子是独立运动的,不受其它离子影响,离子间的相互作用可忽略。引入无限稀释时极限摩尔电导率,可方便的研究电解质溶液的导电能力与离子导电能力之间的关系。

强电解质与弱电解质的摩尔电导率

科尔劳乌斯公式: $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta \sqrt{c})$

(强电解质、稀溶液)

离子独立运动定律: $\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m+}^\infty + \Lambda_{m-}^\infty$ (弱电解质)

用途 (1) 通过强电解质的极限摩尔电导率求弱电解质的极限摩尔电导率

(2) 从实验中易得的迁移数、摩尔电导率求实验中难得到的量。包括无限稀释的离子摩尔电导率和离子迁移率。

电导率和摩尔电导率测定

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho K_{\text{cell}} \quad K_{\text{cell}} = \frac{1}{\rho} \cdot R = kR$$

电导池常数 $K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$ 单位是 m^{-1} 。

$$G = 1/R = \kappa A/L = \kappa / K_{\text{cell}}$$

$$\Lambda_{\text{m}} \stackrel{\text{def}}{=} kV_{\text{m}} = \frac{k}{c}$$

通过电导测定及电导池常数，可得到电导率

电导池常数测定

因为两电极间距离 l 和镀有铂黑的电极面积 A 无法用实验测量，通常用已知电导率的KCl溶液注入电导池，测定电阻后得到 K_{cell} 。然后用这个电导池测未知溶液的电导率。

几个有用的关系式

$$1. \Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$$

对于强电解质，在浓度不太大时近似有 $\Lambda_m = \Lambda_{m,+} + \Lambda_{m,-}$

$$2. t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m} \quad t_- = \frac{\Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{\Lambda_{m,-}}{\Lambda_m}$$

$$3. \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

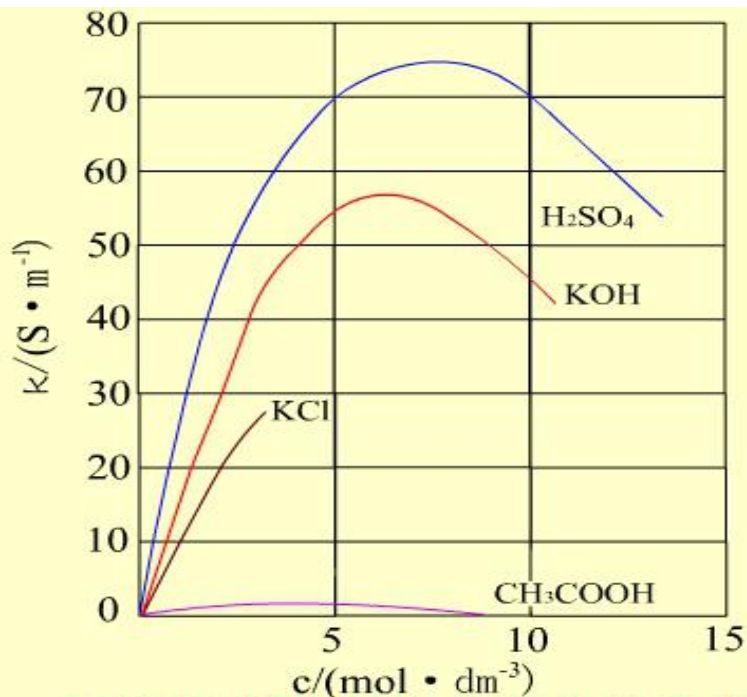
$$4. \Lambda_{m,+}^\infty = U_+^\infty F \quad \text{对强电解质近似有} \quad \Lambda_{m,+} = U_+ F$$

$$\Lambda_{m,-}^\infty = U_-^\infty F \quad \text{对强电解质近似有} \quad \Lambda_{m,-} = U_- F$$

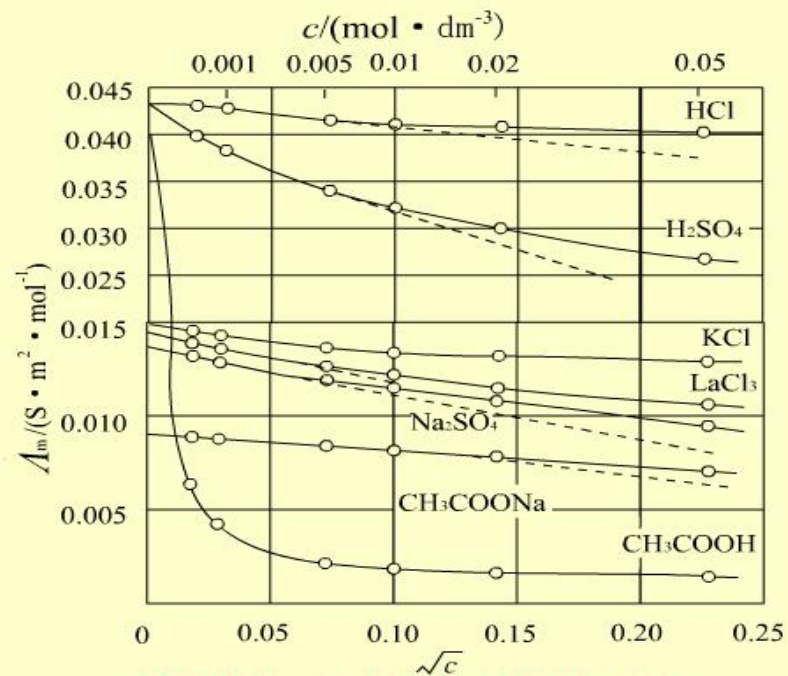
$$5. t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m} = \frac{U_+ F}{\Lambda_m}$$

利用这些关系式，从实验可测量求不可测量。

电导率与摩尔电导率与浓度 的关系



一些电解质电导率随浓度的变化



在298K时一些电解质在水溶液中的摩尔电导率与浓度的关系

1.4 电导测定的一些应用

(1) 检验水的纯度

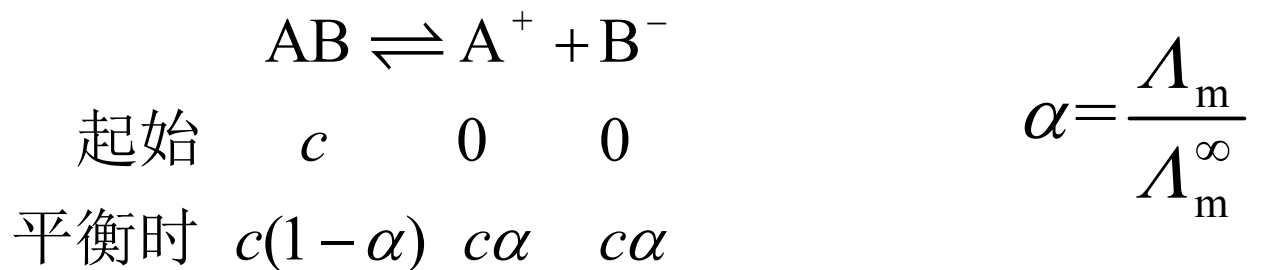
纯水本身有微弱的解离， H^+ 和 OH^- 的浓度近似为， $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，查表得 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) = 5.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这样，纯水的电导率应为 $5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

(2) 电导滴定

在滴定过程中，离子浓度不断变化，电导率也不断变化，利用电导率变化的转折点，确定滴定终点。电导滴定的优点是**不用指示剂**，对有色溶液和沉淀反应都能得到较好的效果，并能自动纪录。

(3) 计算弱电解质的解离度和解离常数

设弱电解质AB解离如下：



$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty(\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)}$$

$$\text{或} \quad \frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{c\Lambda_m}{K_c(\Lambda_m^\infty)^2}$$

(4) 测定难溶盐的溶解度

1. 难溶盐饱和溶液的浓度极稀，可认为 $\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty$ ， Λ_m^∞ 的值可从离子的无限稀释摩尔电导率的表值得到。
2. 难溶盐本身的电导率很低，这时水的电导率就不能忽略，所以：

$$\kappa(\text{难溶盐}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

运用摩尔电导率的公式就可以求得难溶盐饱和溶液的浓度 c 。

$$\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐}) = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{c} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{c}$$

根据难溶盐饱和溶液浓度 c ，可求：（1）难溶盐溶解度（单位质量的溶剂中溶解溶质的质量）（2）难溶盐的溶度积。

1.5 强电解质溶液理论

平均活度和平均活度系数

定义： 离子平均活度 (mean activity of ions)

$$a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \quad \nu = \nu_{+} + \nu_{-}$$

离子平均活度系数 (mean activity coefficient of ions)

$$\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

离子平均质量摩尔浓度 (mean molality of ions)

$$m_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

$$a_{\text{B}} = a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}} = a_{\pm}^{\nu}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}$$

$$= \left(\gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \right)^{\nu}$$

离子强度与计算

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

离子强度是溶液中由于离子电荷所形成的静电场强度的一种度量。

离子强度的概念可用于衡量溶液中离子与它的离子氛之间作用的强弱。离子浓度越大，离子所带电荷数目越多，离子与其离子氛之间的作用越强。

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}$$

强电解质溶液的离子互吸理论、德拜-休克尔-昂萨克电导理论

强电解质溶液的离子互吸理论解释了路易斯离子平均活度系数与离子强度的关系式

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad \lg \gamma_{\pm} = -A \sqrt{I}$$

德拜-休克尔-昂萨克理论解释了科尔劳乌斯摩尔电导率与电解质浓度的关系

$$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty} - (p + q \Lambda_m^{\infty}) \sqrt{c} \quad \Lambda_m = \Lambda_m^{\infty} - A \sqrt{c}$$

1.6 法拉第定律

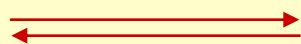
1. 在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电量成正比。
2. 通电子若干个电解池串联的线路中，当所取的**基本粒子的荷电数**相同时，**在各个电极上发生反应的物质，其物质的量相同**，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。

取电子的得失数为 z ，通入的电量为 Q ，则电极上发生反应的物质的量 n 为 (mol)：

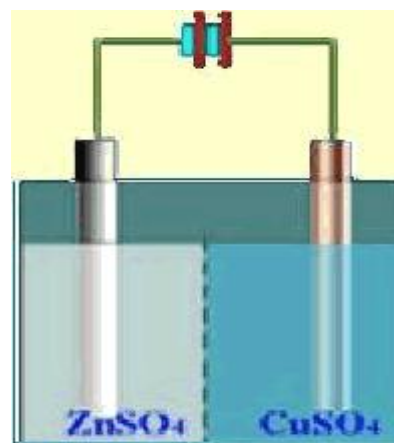
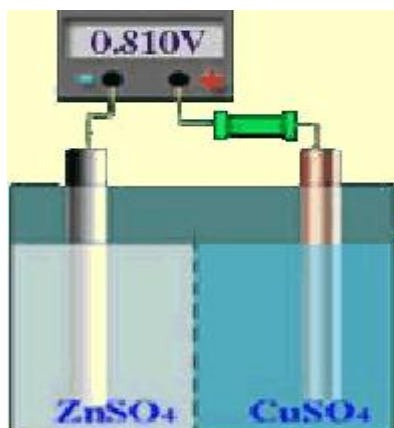
$$n = \frac{Q}{zF} \quad \text{或} \quad Q = nzF$$

2. 可逆电池电动势及其应用

原电池



电解池



化学反应可逆

能量变化可逆

- (1) 电极反应必须是可逆的. 即当电流方向改变时, 电极反应随之逆向进行。
- (2) 电池工作时通过的电流应无限小, 也就是说必须在无限接近于平衡的条件下工作; 电池中能量的转移也是可逆的。

研究在有非体积功的条件下化学反应的热力学问题;
可逆电池电动势测定的应用

可逆电池电动势与应用

在有非体积功的条件下化学反应的热力学问题 (1) 电化学方法研究热力学问题 (2) 热力学方法研究电化学问题

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

从电池的温度系数是正值或负值，可确定可逆电池在工作时是吸热或放热。

$$Q_R = T \Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

问：电池的温度系数为什么有正？有负？什么情况下为正？什么情况下为负？

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

为什么电池工作时 $Q_R \neq \Delta_r H_m$ ？ 电池实际放电时的热效应？

电动势测定的应用

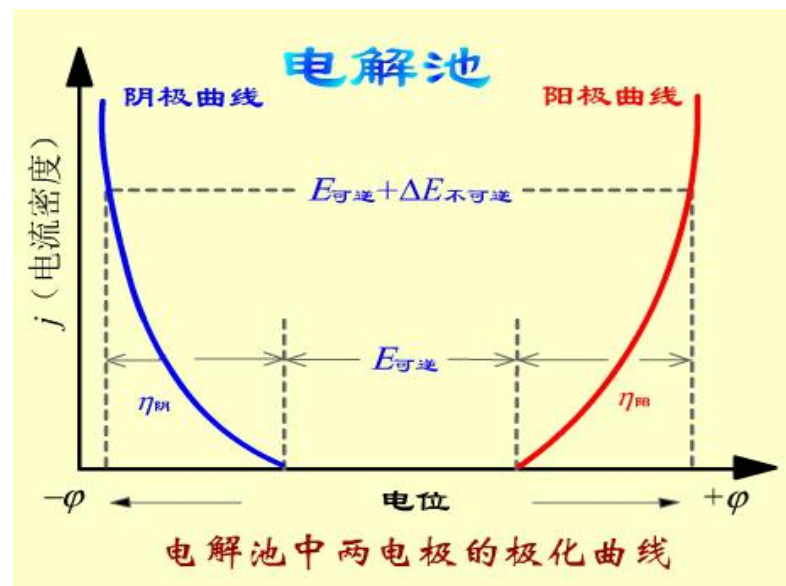
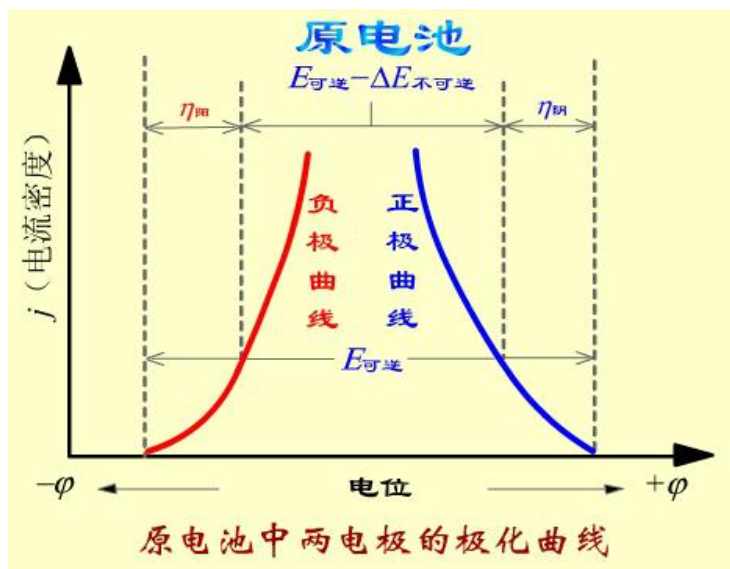
- (1) 求热力学函数的变化值
- (2) 判断氧化还原的方向
- (3) 氧化还原反应进行程度的判据
- (4) 求离子迁移数
- (5) 测平均活度系数 γ_{\pm}
- (6) 测定未知的 E^{\ominus} (Ox|Red)值
- (7) 求 K_{ap}^{\ominus} , K_{w}^{\ominus} , K^{\ominus} (不稳定) 等
- (8) 测溶液的pH

《可逆电池电动势及其应用》

- 电池表示式 \longleftrightarrow 电池反应的（互译一般方法）
- 可逆电极的种类、电极反应、电池正确的书写方法与电池电动势的取号。
- 了解电池的种类；化学电池、浓差电池
- 电极反应的能斯特方程与电极电势的计算、电池反应的能斯特方程与电池电动势的计算。
- 电池反应热力学。
- 实验中如何用对消法测定原电池电动势的原理与方法；电池温度系数的测定方法
- 能够根据需要正确设计电池。

3. 电解与极化作用

3.1 电解与极化过程——研究非平衡条件下的电极过程



极化作用

极化 (polarization)

当电极上无电流通过时，电极处于平衡状态，这时的电极电势分别称为阳极平衡电势 $E_{(\text{阳}, \text{平})}$ 和阴极平衡电势 $E_{(\text{阴}, \text{平})}$ 。

在有电流通过时，随着电极上电流密度的增加，电极实际分解电势值对平衡值的偏离也愈来愈大，这种对平衡电势的偏离称为电极的极化。

超电势 (overpotential)

阳极上由于超电势使电极电势变大，阴极上由于超电势使电极电势变小。

为了使超电势都是正值，把阴极超电势 $\eta(\text{阴})$ 和阳极超电势 $\eta(\text{阳})$ 分别定义为：

$$E(\text{阴,不可逆}) = E(\text{阴,平}) - \eta(\text{阴}) \quad \eta(\text{阴}) = E(\text{阴,平}) - E(\text{阴,不可逆})$$

$$E(\text{阳,不可逆}) = E(\text{阳,平}) + \eta(\text{阳}) \quad \eta(\text{阳}) = E(\text{阳,不可逆}) - E(\text{阳,平})$$

描述电流密度与电极电势之间的关系曲线称为极化曲线

超电势的大小反映电极极化程度的强弱。

超电势的存在，使电解时需要消耗更多的能量；原电池的电动势减少，所能做的电功逐渐减少

(2) 电化学极化

在电极上发生的电化学反应都是由一系列连续步骤组成，在整个过程中哪一步骤最慢，它就控制了整个电极反应的速率。为此，必须在相应的平衡电势上额外附加电势，以克服此阻力，加速反应的进行

这种由于电化学反应步骤的阻力而引起的极化称为**电化学极化**，

由电化学极化所引起的超电势，称为**电化学超电势**
(活化超电势)

极化的类型

(1) 浓差极化 在电解过程中，电极附近某离子浓度由于电极反应而发生变化，本体溶液中离子扩散的速度又赶不上弥补这个变化，就导致电极附近溶液的浓度与本体溶液间有一个浓度梯度，这种浓度差别引起的电极电势的改变称为浓差极化。

由浓差极化产生的超电势，称为浓差超电势

用搅拌和升温的方法可以减少浓差极化。
利用滴汞电极上的浓差极化建立了极谱分析方法。

3.2 电解与极化

- 分解电压及计算 (1) 理论分解电压 (2) 实际析出电势计算 (3) 实际分解电压计算

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} + IR$$

$$\Delta E_{\text{不可逆}} = \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}$$

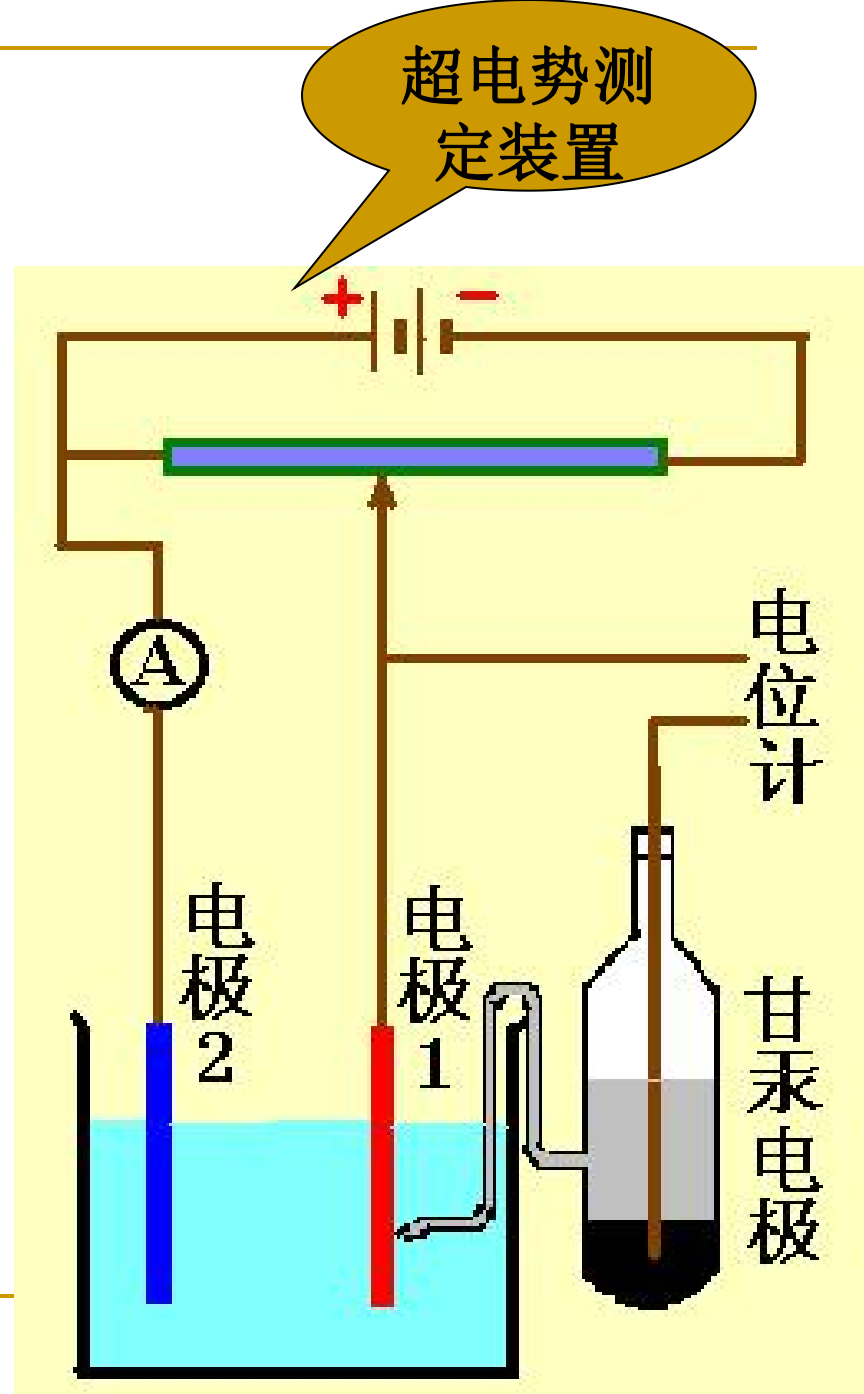
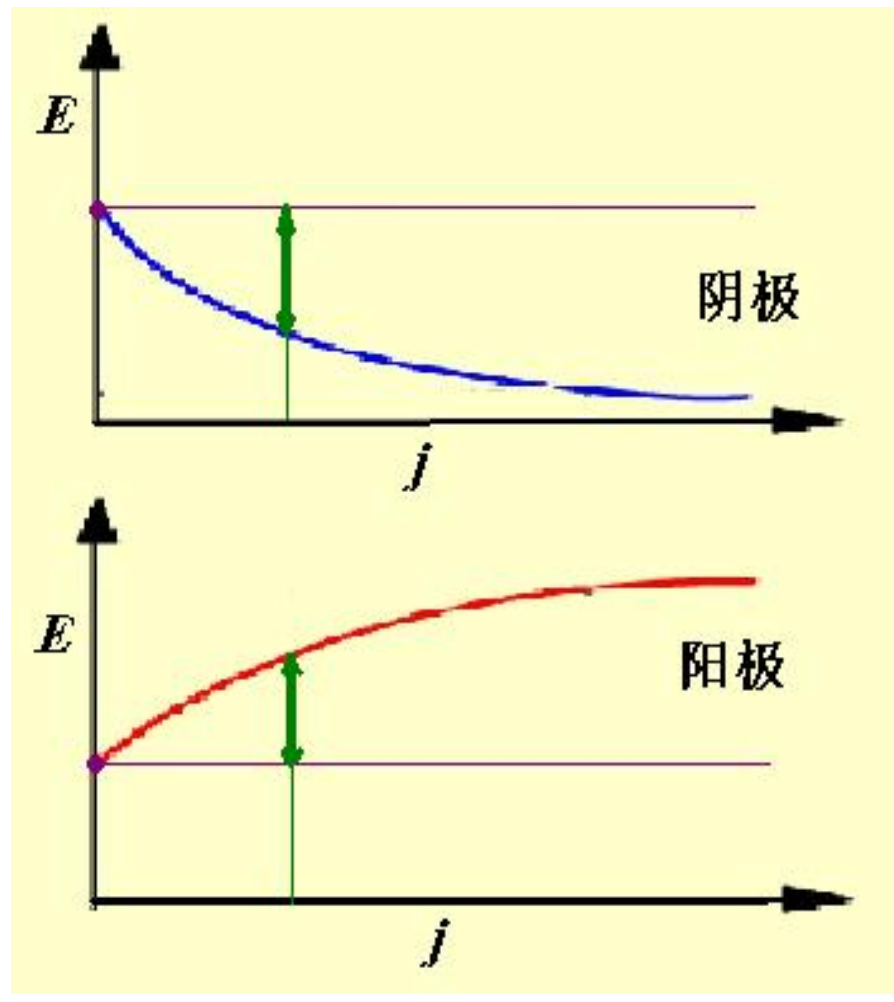
$$E(\text{分解}) = E(\text{阳.析出}) - E(\text{阴.析出})$$

$$E(\text{阴,不可逆}) = E(\text{阴,平}) - \eta(\text{阴})$$

$$E(\text{阳,不可逆}) = E(\text{阳,平}) + \eta(\text{阳})$$

要使电解池顺利的进行连续反应，除了克服作为原电池时的可逆电动势外，还要克服由于极化在阴、阳极上产生的超电势 $\eta_{\text{阴}}$ 、 $\eta_{\text{阳}}$ ，以及克服电池电阻所产生的电位降 IR ，这三者的加合就称为实际分解电压。

极化现象与超电势 蓄



超电势测定装置

电解时电极上的反应—析出电势的应用

- 判断电解过程中离子的析出顺序
- 讨论分离效果
- 防止氢气析出, 需要控制的溶液的PH值.

3.3 电化学腐蚀与防腐

发生腐蚀时: 阳极发生金属的溶解过程

阴极上: 析氢腐蚀、吸氧腐蚀

金属防腐的方法

3.4 化学电源

化学动力学部分

化学动力学研究化学反应的速率和反应的机理以及温度、压力、催化剂、溶剂和光照等外界因素对反应速率的影响，把热力学的反应可能性变为现实性。

研究化学反应过程中的能量转换\化学变化的方向、能达到的最大限度以及外界条件对平衡的影响。化学热力学只能预测反应的可能性，但无法预料反应能否发生？反应的速率如何？反应的机理如何？

化学反应热力学研究化学反应的可能性;化学反应动力学研究
化学反应的现实性

化学反应动力学部分

- **化学动力学的唯象规律**
- 浓度对反应速率的影响（简单级数反应、复杂反应）
- 温度对反应速率的影响
- 拟定反应历程的一般方法

元反应速率理论

碰撞理论、过渡态理论、林德曼单分子反应理论

各类反应动力学

光化学反应、催化反应、链反应、溶液中反应

1. 基本概念

(1) 反应速率的表示方法 (浓度/时间) $r(+)$

通常的反应速率都是指定容反应速率，它的定义为：

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

$$\left(\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \right)$$

$$= \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B / V}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

对任何反应： $eE + fF = gG + hH$

$$r = -\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = -\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

(2) 基元反应、非基元反应、总包反应（复杂反应）、反应级数、反应分子数

(3) 速率方程 $r=f(C)$; $C=f(t)$

对于基元反应，反应速率与反应物浓度的幂乘积成正比。幂指数就是基元反应方程中各反应物的系数。这就是质量作用定律，它只适用于基元反应。一个化学反应是否是基元反应，由实验确定。



- 总包反应的速率方程由实验确定。化学反应速率与反应物浓度的幂乘积成正比。幂指数 α β 由实验确定。



(4) 速率常数

速率常数的物理意义是当反应物的浓度均为单位浓度时 k 等于反应速率，因此它的数值与反应物的浓度无关。体现了反应体系的速率特征。在催化剂等其它条件确定时， k 的

数值与反应级数有关

k 的单位随着反应级数的不同而不同。



- $r = - (1/a) d [A] / d t = k [A]^a [B]^b$
- $r_A = -d [A] / d t = k_a [A]^a [B]^b$
 $-d [A] / d t = a k [A]^a [B]^b$
- $-d [A] / d t = k_a [A]^a [B]^b$
- $k = k_a / a$
- 同理： $k = k_a / a = k_b / b = k_y / y = k_z / z$

简单级数反应的动力学规律

2. 浓度对反应速率的影响

1. 浓度与时间的线性关系
2. 反应动力学方程
3. 半衰期
4. 速率常数量纲

反应级数的测定方法
尝试法、作图法、半衰期法、
微分法、孤立法

$$-\ln c_A = k_1 t + \text{常数}$$

$$-\ln(a-x) = k_1 t + \text{常数}$$

$$\text{令 } y = x/a \quad \ln \frac{1}{1-y} = k_1 t$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^t k_1 dt \quad \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k_1 dt \quad \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k_1 t$$

$$\text{当 } y = \frac{1}{2} \text{ 时} \quad t_{1/2} = \ln 2 / k_1$$

动力学方程式的应用：

- 求某一温度下反应速率常数
- 已知速率常数、反应物初始浓度；求反应物达到某一剩余浓度时所需要的时间
- 已知速率常数，求达到某一转化率时，所需的时间
- 已知速率常数、反应物初始浓度，求反应达到一定时间，剩余反应物浓度
- 已知速率常数、反应达到一定时间，求反应达到转化率
- 已知速率常数、达到某一反应反应时反应物剩余浓度，求反应物的初始浓度。
- ……等等

3. 复杂反应

复杂反应
(特征\方程)

对峙反应

$$r = r_+ - r_-$$

平衡时: $r_+ = r_-$

$$K = k_1/k_{-1}$$

平行反应

$$r = r_+ + r_-$$
$$K_1/k_2 = x_1/x_2$$

链串反应

中间产物具有最大值以及出现最大值的时间

3. 温度对反应速率的影响

■ (1) 阿伦尼乌斯公式

(1) 指数式: $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

(2) 对数式: $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$

$\ln k = H/T + B$ 实验中得到的速率常数与温度关系

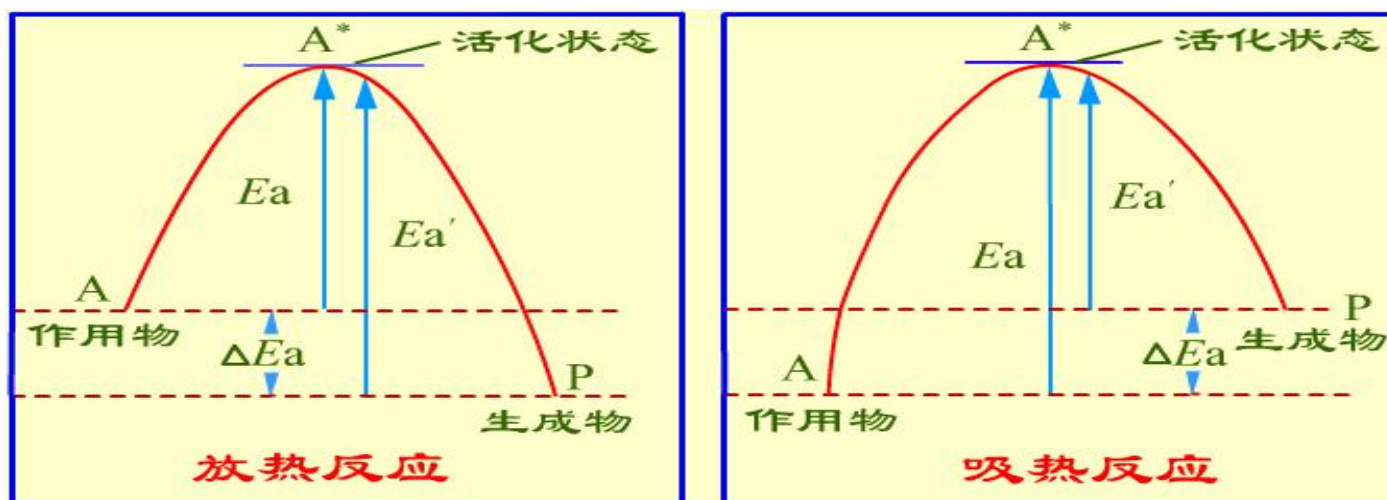
(3) 定积分式 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

(4) 微分式 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

((5)) $\ln (t_1 / t_2) = E_a/R(1/T_1 - 1/T_2)$

反应的初始浓度和反应程度相同

(2)关于活化能



基元反应 $E_a = E^* (\text{平均}) - E_R (\text{平均})$

非基元反应: $E_a = f (E_{a_1} + E_{a_2} + \dots)$ 表观活化能

(3) 微观可逆性原理 (适合于基元反应)

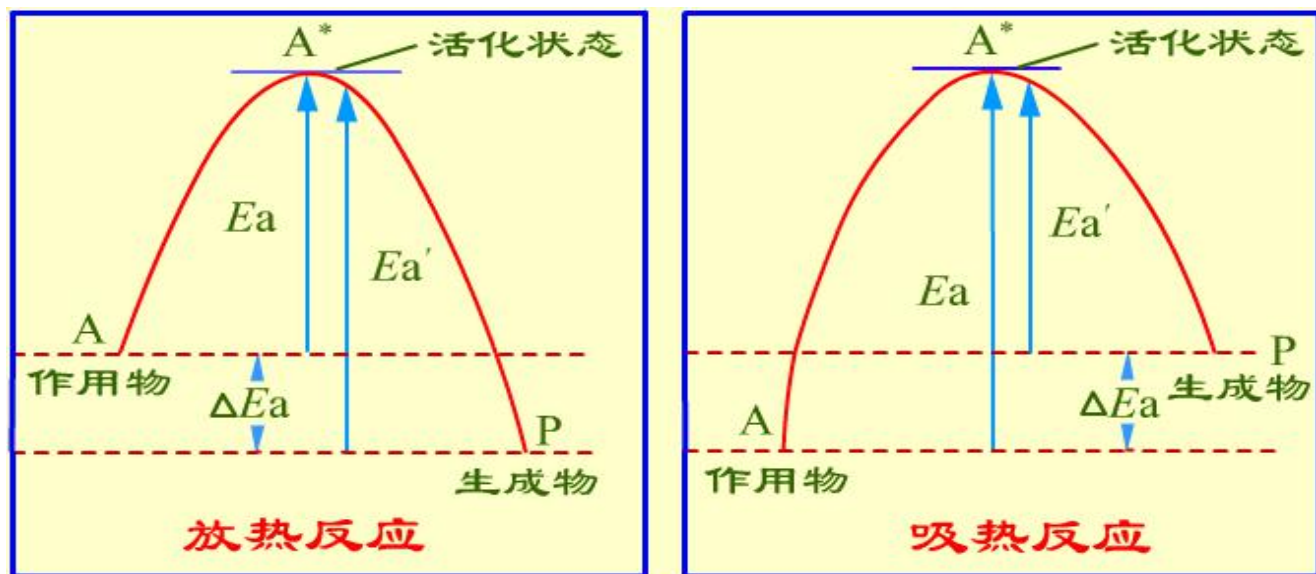
- 基元反应是反应物分子的一次碰撞行为，基元反应的逆反应也一定是基元反应，而且经过同一活化中间体。

$$E_p \text{ (平均)} - E_R \text{ (平均)} = E_a - E_a'$$

$$\text{等容: } E_a - E_a' = \Delta_r U_m^\theta = Q_v$$

$$\text{等压: } E_a - E_a' = \Delta_r H_m^\theta = Q_p$$

通过活化能的数据可以判断基元反应是放热或吸热反应。



(4) 阿伦尼乌斯公式的应用

- 已知 E_a ; k \longleftrightarrow T 互算
- 已知 T_1 k_1 ; T_2 k_2 求 E_a
- 竞争反应操作温度的控制
高温利于活化能高的反应、低温利于活化能低的反应
- 反应较适宜温度的求算

3. 拟定反应历程的一般方法与表观活化能的求算

- 由实验确定速率方程
 - 根据速率方程拟定反应机理
 - 根据反应机理推导速率方程(稳态法、平衡假设法、速控步骤法)
 - 由推导的方程速率计算表观活化能, 并与实验测定的速率方程比较。
 - 确定 中间产物
-

4.元反应速率理论

■ (1) 碰撞理论

- 模型：刚球分子；没有结构的硬球分子
- 要点 (1) A、B分子相互碰撞
- (2) AB分子在其连心线上的相对平动能 \geq 阈能，这样的碰撞才能引起反应
- (3) 反应速率为活化分子单位时间内的碰撞数
- 结论：碰撞理论对阿伦尼乌斯经验公式中的指数项\指前因子以及阈能都给予了明确的物理意义. 但碰撞理论导出的公式时半经验的理论公式. 因为
- $$E_c = E_a + 1/2 RT$$

碰撞理论的优缺点

优点：碰撞理论为我们描述了一幅虽然粗糙但十分明确的反应图像，在反应速率理论的发展中起了很大作用。

对阿仑尼乌斯公式中的指数项、指前因子和阈能都提出了较明确的物理意义，认为指数项相当于有效碰撞分数，指前因子 A 相当于碰撞频率。

它解释了一部分实验事实，理论所计算的速率系数 k 值与较简单的反应的实验值相符。

缺点：但模型过于简单，所以要引入概率因子，且概率因子的值很难具体计算。阈能还必须从实验活化能求得，所以碰撞理论还是半经验的。

问题：

- 碰撞理论能否完全从理论上计算反应速率的大小?为什么?
 - 什么情况下阈能(E_c)等于实验活化能(E_a)?
 - 碰撞理论给予实验活化能什么样的物理意义?
 - 碰撞理论给予指前因子什么样的物理意义?
 - 为什么要引入概率因子?
-

(2) 过渡态理论

理论的基本要点与反应模型



(1) $[A \cdots B \cdots C]^\ddagger$ 需要活化能

反应物分子在形成产物的过程中必须经过一过渡态,形成活化络合物.



快 E_a



快

决速步骤

(4) 总反应速率由活化络合物转变为产物的速率决定

过渡态理论的优点：

1. 形象地描绘了基元反应进展的过程，说明了反应坐标的含义；
2. 原则上可以从原子结构的光谱数据和势能面计算宏观反应的速率系数，故又称绝对速率理论；
3. 对Arrhenius 的指前因子作了理论说明，认为它与反应的活化熵有关；
4. 形象地说明了反应为什么需要活化能，以及反应遵循的能量最低原理。

过渡态理论的缺点：

1. 引进的平衡假设和速决步假设并不能符合所有的实验事实；
2. 对复杂的多原子反应，绘制势能面有困难，使理论的应用受到一定的限制。
3. 对复杂的多原子反应，活化络合物的构型还无法确定。

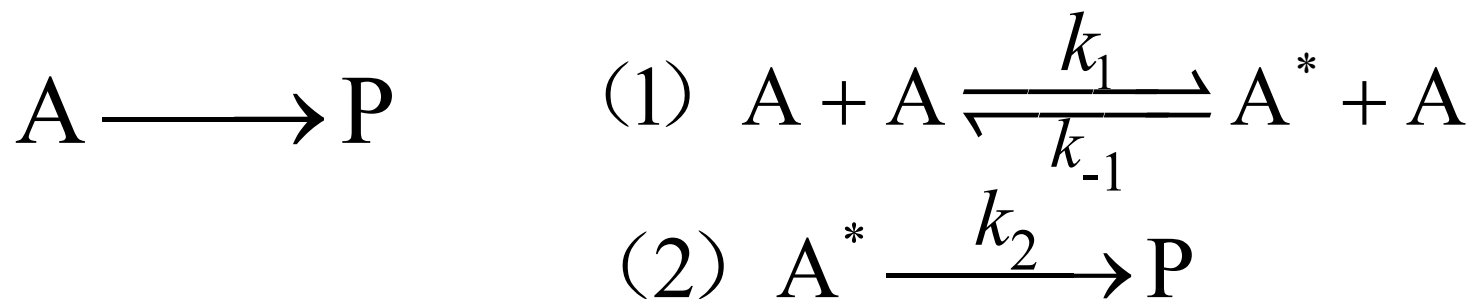
问题:



- 过渡态理论能否完全从理论上计算反应速率的大小?
- 什么情况下活化焓等于实验活化能(E_a)?
- 过渡态理论给予实验活化能什么样的物理意义?
- 过渡态理论给予指前因子什么样的物理意义?
- 为什么有的反应活化焓很大, 却能以较快的速率进行反应?

(3) 单分子反应理论

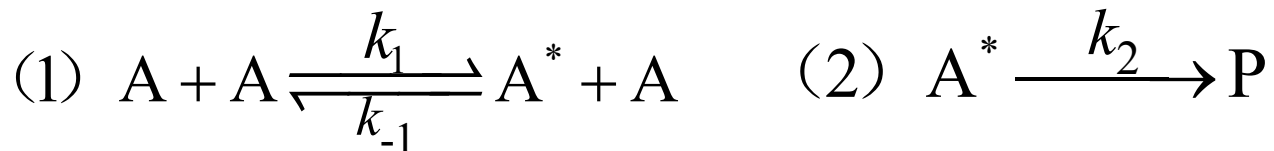
单分子气体反应提出的历程为：



分子通过碰撞产生了活化分子 A^* ， A^* 有可能再经碰撞而失活，也有可能分解为产物 P 。

根据林德曼观点，分子必须通过碰撞才能获得能量，所以不是真正的单分子反应。

用稳态法，根据单分子反应机理推导速率方程：



$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] \quad \frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

$$\text{高压时} \quad k_{-1}[A] \gg k_2 \quad \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} \quad \text{一级反应}$$

$$\text{低压时} \quad k_{-1}[A] \ll k_2 \quad \frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]^2 \quad \text{二级反应}$$

林德慢单分子反应理论解释了为什么有的气相反应在高压下呈现一级反应;在低压下为二级反应.

5. 各类反应动力学

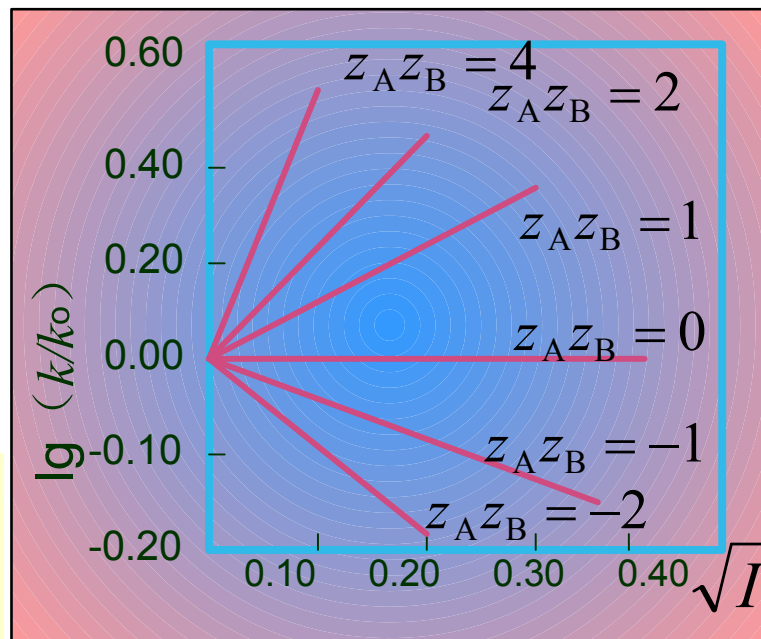
■ 溶液反应

- (1) 基本概念: 分子笼 一次遭遇 遭遇对
- (2) 原盐效应——稀溶液中离子强度对反应速率的影响

(1) $z_A z_B > 0$, 离子强度增大, k 增大, **正原盐效应**。

(2) $z_A z_B < 0$, 离子强度增大, k 下降, **负原盐效应**。

(3) $z_A z_B = 0$, 离子强度不影响 k 值, **无原盐效应**。



光化学反应

- 光化学反应与热化学反应的区别
- 光化学反应基本定律
- 光化学反应的初级过程、次级过程
- 光化学反应的量子效率与量子产率
- 如何计算光子能量？

什么是光敏反应？什么是感光试剂？

- 光化学反应的动力学特征
- 例：（1）光化学反应的初级过程为零级反应（2）光化学平衡反应，产物浓度与吸收光的强度成正比，而与反应物的浓度无关。

催化反应

- 催化剂 催化作用 催化反应
- 催化反应的特征
- 催化反应为什么会改变反应速率
- 什么是酶催化反应？

链反应

链反应的类型

链反应的步骤

界面现象部分

1. 表面张力与与之相关的表面现象计算

(1) 基本概念

比表面 表面吉布斯自由能 表面功 表面张力

(2) 影响表面张力的因素(温度、压力、组成)

2. 基本定律与计算

(1) 表面热力学的有关计算, 包括增加表面积引起的体系各种热力学性质的改变

(2) 附加压力与杨-拉普拉斯公式

(3) 弯曲液面上的蒸气压与开尔文公式

(4) 利用上述公式对相关现象的讨论与解释

3. 吸附作用

■ 溶液表面的吸附

- (1) 不同溶质在溶液表面的吸附现象
- (2) 吉布斯吸附等温式
- (3) 表面超量的测定与应用

■ 固体表面的吸附

- (1) 基本概念
- 物理吸附、化学吸附、吸附量、吸附热、吸附剂、吸附质、三种吸附曲线
- (2) 三种固气吸附等温式及其应用
 - 求固体比表面积、表面层分子横截面积、通过模型了解吸附行为

4. 润湿与铺展

- 润湿:液体与固体相接触的一种界面现象
- (1) 接触角
- (2) 如何通过接触角的大小判断固液界面润湿的状况
- (3) 如何通过改变表面张力, 而改变液体在固体表面的润湿与铺展状况

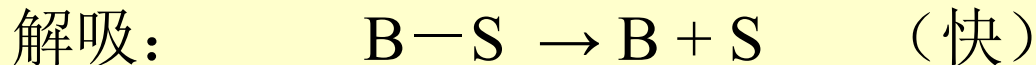
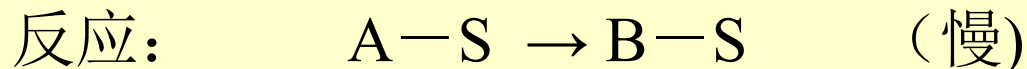
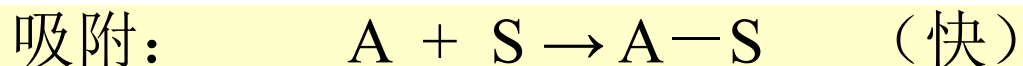
5. 表面活性剂的特征、性质与作用

- (1) 结构: 两亲分子
 - (2) 特征: 表面吸附、定向排列、形成胶束
 - (3) 作用: 润湿、乳化、增溶、起泡、洗涤等
-

6. 气固相表面的催化动力学

表面反应为速控步骤的气-固相催化反应

单分子气相反应 $A \rightarrow B$ ，若反应的机理为



式中S表示催化剂表面上的活性中心，A-S、B-S表示吸附在活性中心的A、B分子。

由于反应的吸附和解吸过程为快步骤，所以反应速率由表面过程控制，因此反应速率应比例于反应物分子A的表面覆盖率 θ_A ，即

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A \quad (1)$$

因吸附很快，可以随时保持平衡，根据兰格繆尔吸附等温式

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

式中 b_A 为反应物A的吸附平衡常数，代入到(1)中,得

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{kb_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (2)$$

下面分几种情况讨论:

(1) 若反应物A的吸附很弱, 即 b_A 很小, 或压力很小, 有

$b_A p_A \ll 1$, 则式变为

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \theta_A p_A = k' p_A \quad -\frac{dp_A}{dt} = \frac{k b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

上式表明, 当反应物A的吸附很弱, 或在低压下为一级反应。例如磷化氢在陶瓷上的分解; 甲酸蒸气在铂、铑上的分解。

(2) 若反应物的吸附很强, 即 b_A 很大, 或压力很大, 有

$b_A p_A \gg 1$, 则式(7-4-16)变为

$$-\frac{dp_A}{dt} = k$$

上式表明, 当反应物A的吸附很强, 或在高压下为零级反应。此时, 固体表面完全被反应物分子覆盖, 改变压力对反应物分子在表面的浓度几乎没什么影响, 因此反应速率维持恒定。

(3) 若吸附介于强弱之间, 或**压力在中压范围内**, 则反应在0~1级之间, 可以表示为

$$-\frac{dp_A}{dt} = k' p_A^n \quad (0 < n < 1) \quad (7-4-17)$$

例如SbH₃在锑表面的分解为0.6级反应。

由以上的讨论可以看出:

(1) 从吸附的强弱来看, 吸附很强时为零级反应, 吸附很弱时为一级反应, 吸附不强不弱时反应级数介于0~1之间。

(2) 从反应物的压力来看, 高压下为零级反应, 低压下为一级反应, 在中压范围内反应级数介于0~1之间。

例如: PH₃在钨表面的分解, 当温度在883K~993K时, 压力130~660Pa, 为零级反应; 压力0~260Pa, 为分数级反应; 压力0.13~1.3Pa, 为一级反应。

某化合物在Pt上呈现零级反应; 在Au上呈现一级反应. 说明在Pt上强吸附, 在Au上弱吸附.

胶体化学

胶团结构

- (1) 正确书写胶团结构（包括胶核、胶粒、胶团、紧密吸附层、扩散吸附层）
- (2) 了解胶粒带电各种原因
- (3) 优先吸附原则—优先吸附与胶核性质相近的离子；若有两种相同的离子，浓度大的先被吸附
- (4) 了解胶体的制备方法

胶体性质

动力性质：包括布朗运动、沉降平衡、扩散、渗透压等，胶粒的动力实验有助于了解胶粒的半径和粒径分布。

光学性质

- 光散射与丁答尔现象
- 瑞利公式—影响光散射强度的各种因素
- 丁答尔现象—区分真溶液与胶体体系的简便方法
- 为什么真溶液没有丁答尔效应？

■ 电学性质

- 胶体的双电层结构与电动电位
- 电动电位与溶胶稳定性的关系
- 双电层理论与三种不同的双电层模型
- 影响胶体电动电位的因素
- 胶体的电泳、电渗现象、流动电势与沉降电势

溶胶的稳定性与聚沉作用

- 溶胶聚沉原因
- 聚沉值与聚沉能力
- 影响溶胶聚沉的各种因素
- 聚沉规律：叔尔采-哈代规则；感胶离子序；同号离子的影响规律等
- 聚沉值的计算、不同电解质聚沉能力与胶粒的电性的判断
- DLVO理论要点

例：以等体积的 $0.08\text{mol}/\text{dm}^3\text{KI}$ 和 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的 AgNO_3 溶液混合制备 AgI 溶胶, 试写出该溶胶的胶团结构示意图. 并比较电解质 ZnCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 对该溶胶聚沉能力的强弱。

解：(1) 胶团结构： $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-]^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$

起聚沉作用的应是负离子

(2) 根据叔采-哈代规则：



(3) 根据感胶离子序： $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ， $\text{CaCl}_2 > \text{KNO}_3$

(4) 同离子价数越高，聚沉能力越弱： $\text{MgSO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$

聚沉能力： $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CuSO}_4 > \text{ZnCl}_2 > \text{KNO}_3$

大分子溶液

- 大分子溶液与真溶液、胶体溶液的区别
- 大分子溶液的相对分子量
- 聚电解质与唐南平衡
 - (1) 什么是唐南平衡？
 - (2) 如何消除唐南平衡？ 并可通过渗透压的测定
- 计算聚电解质的分子量
- 唐南平衡的相关计算