

## 7A 化学反应的速率与速率方程

通常,化学反应的进行总是需要一定时间.有些反应总是进行得很快(例如炸药的爆炸),而有些反应的速度却相当让人着急(比如无催化剂下 $\text{N}_2$ 与 $\text{H}_2$ 反应生成 $\text{NH}_3$ ).于是,我们希望用一种普适的量描述化学反应的速率,并且想办法求出速率与各个反应物的浓度的关联.

### 7A.1 化学反应的速率

我们先从速率如何定义入手学习描述反应速率的方法.

#### Derivation.

朴素地来看,如果单位时间内产生的产物(或消耗的反应物)越多,那么反应的速率应当越快.不过,由于物质的量 $n$ 是广度量,因此如果用它的变化衡量速率,就会出现与系统规模有关的问题.因此,我们采用一定时间内某组分浓度的变化衡量反应速率是相对合理的.

于是组分 $i$ 的反应速率 $v_i$ 就满足

$$v_i = \frac{d[i]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

由于反应中各物质的计量数可能并不相同,因此用上面的方法得出的速率也各有差别.回忆我们在热力学中消除这一影响的方法(见5A.1.1),我们可以用反应进度 $\xi$ 代替 $n_i$ .这样就有

$$v_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \cdot \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

这样,我们可以得到一个统一的速率 $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ .结合计量数 $\nu_i$ ,就可以得出任意组分的反应速率 $v_i$ .

#### Definition 7A.1.1 化学反应的速率

(体积不变的均相系统中的)化学反应的速率 $r$ 定义为反应进度 $\xi$ 对时间 $t$ 的变化率与系统体积 $V$ 的比值,即

$$v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

对于非均相系统,常常

从上面的推导中很容易得出速率与各物质产生/消耗的速率的关系.

#### Theorem 7A.1.2 反应速率与各物质生成/消耗速率的关系