

# 反应进度与反应速率\*

武振国

(郑州工学院化工系)

**摘 要:** 本文主要阐述以反应体系中反应物或产物浓度的变化率表示反应速率时所存在的弊端, 以及用反应进度的变化率表示反应速率时的优越性。

**关键词:** 反应进度, 反应速率

**中图分类号:** O643

在化学动力学中, 通常用反应体系中任一反应物或产物浓度的变化率来表示化学反应的速率, 这样会出现同一个反应因选择不同物质所得反应速率值的不同, 以及反应速率常数  $k$  可能出现几个值等, 这是使初学者费解的问题。若在化学动力学中引入反应进度  $\xi$ , 以  $\xi$  的变化率来表示反应速率, 则可避免上述弊端。本文试图就此方面问题作如下讨论。

对如下基元反应:



式中  $a$ 、 $b$  分别表示反应物 A、B 的化学计量数,  $y$ 、 $z$  分别表示产物 Y、Z 的化学计量数。

若用  $C_A$ 、 $C_B$ 、 $C_Y$ 、 $C_Z$  分别表示各物质的浓度 (体积摩尔浓度), 则对上述反应, 用不同物质的浓度表示反应速率时, 其数值与相应反应式中的化学计量数成比例, 即

$$-\frac{dC_A}{d\tau} : -\frac{dC_B}{d\tau} : \frac{dC_Y}{d\tau} : \frac{dC_Z}{d\tau} = a:b:y:z$$

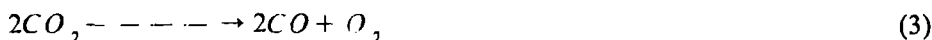
根据质量作用定律, 对于反应 (1) 可得如下动力学方程:

$$\left. \begin{aligned} r_A &= -\frac{dC_A}{d\tau} = k_A C_A^a \cdot C_B^b \\ r_B &= -\frac{dC_B}{d\tau} = k_B C_A^a \cdot C_B^b \\ r_Y &= \frac{dC_Y}{d\tau} = k_Y C_A^a \cdot C_B^b \\ r_Z &= \frac{dC_Z}{d\tau} = k_Z C_A^a \cdot C_B^b \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

\* 收稿日期: 1994-12-22

显然, 当  $C_A = C_B = 1$  时,  $k_A : k_B : k_Y : k_Z = a : b : y : z$ 。利用此关系, 若知道一反应以某物质为基准时的  $k$  值, 即可换算出以其它物质表示速率时的  $k$  值。

例如:



设在一分钟内各物质浓度 (或用分压表示) 变化为:  $-dC_{CO_2} = 0.2 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ,  $dC_{O_2} = 0.1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ,  $dC_{CO} = 0.2 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ 。则根据 (2) 式得:

$$\begin{aligned} r_{CO} &= \frac{dC_{CO}}{d\tau} = \frac{0.2}{1} = 0.2 \text{ mol} \cdot l^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ r_{O_2} &= \frac{dC_{O_2}}{d\tau} = \frac{0.1}{1} = 0.1 \text{ mol} \cdot l^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ r_{CO_2} &= \frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = \frac{0.2}{1} = 0.2 \text{ mol} \cdot l^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

由此,  $r_{CO} = r_{CO_2} \neq r_{O_2}$ 。

假设此时,  $C_{CO_2} = 2 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ 。

则  $r_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot C_{CO_2}^2 = k_{CO_2} \cdot 2^2 = 4k_{CO_2} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot l^{-1}$

$$\therefore k_{CO_2} = \frac{0.2}{4} = 0.05 \text{ mol}^{-1} \cdot l \cdot \text{min}^{-1}$$

同理  $k_{O_2} = \frac{0.1}{4} = 0.025 \text{ mol}^{-1} \cdot l \cdot \text{min}^{-1}$

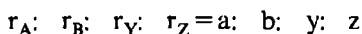
$$k_{CO} = \frac{0.2}{4} = 0.05 \text{ mol}^{-1} \cdot l \cdot \text{min}^{-1}$$

若以  $O_2$  为基准物质时,  $k_{O_2} = 0.025 \text{ mol}^{-1} \cdot l \cdot \text{min}^{-1}$ , 显然,  $k_{CO} = 2 \times 0.025 = 0.05 \text{ mol}^{-1} \cdot l \cdot \text{min}^{-1}$

$$k_{CO_2} = 2 \times 0.025 = 0.05 \text{ mol}^{-1} \cdot l \cdot \text{min}^{-1}$$

因此,  $k_{CO} : k_{O_2} : k_{CO_2} = 0.05 : 0.025 : 0.05 = 2 : 1 : 2$

由上计算可知, 对于同一反应, 在相同条件下, 用不同物质的浓度表示反应速率时, 所得反应速率值不同, 或者说其  $k$  值不同, 导致这种差别的原因是由于反应式中各物质的化学计量数不同所致。换句话说, 欲使某一反应在一定条件下只有一个  $k$  值, 只有在条件  $a = b = y = z$ , 即各物质的化学计量数均等于 1, 或换算成 1 时, 才是可能的。例如反应 (1)



各项均除以其相应的化学计量数, 则得:

$$\frac{r_A}{a} : \frac{r_B}{b} : \frac{r_Y}{y} : \frac{r_Z}{z} = \frac{a}{a} : \frac{b}{b} : \frac{y}{y} : \frac{z}{z} = 1 \quad (4)$$

由于反应(3)中各物质的化学计量数是已知的( $a=2$ ,  $y=2$ ,  $z=1$ ), 因此若再用任一物质表示反应速率时, 即可得到一个 $k$ 值。由反应(3)得:

$$r'_{CO} = \frac{r_{CO}}{2} = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$r'_{O_2} = \frac{r_{O_2}}{1} = \frac{0.1}{1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$r'_{CO_2} = \frac{r_{CO_2}}{2} = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

相应于 $r'$ 的速率常数 $k'$ 分别为:

$$K'_{CO_2} = \frac{k_{CO_2}}{a} = \frac{0.05}{2} = 0.025 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}$$

同理,  $k'_{O_2} = 0.025 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$

$$k'_{CO} = 0.025 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$$

故  $k'_{CO} = K'_{O_2} = k'_{CO_2} = 0.025 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$

对于一个反应, 虽然通过换算能得到一个统一的 $k$ 值, 但较烦琐, 若要引入反应进度这一物理量, 并以此来考察反应速率及 $k$ 时, 可以直观地看出它是一个定值。现仍以反应(1)为例讨论如下:

反应进度是描述反应进行程度的一个物理量, 其定义为:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{r_i} \quad \text{或} \quad d\xi = \frac{dn_i}{r_i} \quad \text{即} \quad dn_i = r_i d\xi \quad (5)$$

式中 $r_i$ 是化学反应的化学计量数,  $i$ 为产物时取正值,  $i$ 为反应物时取负值。

将(5)式用于反应(1)中, 设在 $\tau + d\tau$ 时刻时, 反应进度的微小变化为 $d\xi$ , 则各物质的变化量为:

$$dn_A = v_A d\xi = -a d\xi$$

$$dn_B = v_B d\xi = -b d\xi$$

$$dn_Y = v_Y d\xi = y d\xi$$

$$dn_Z = v_Z d\xi = z d\xi$$

当 $\xi$ (或 $d\xi$ )=1mol时, 即进行了一个单位反应。如反应(3)  $\xi$ =1mol反应, 即指2mol  $CO_2$ 产生2mol CO和1mol  $O_2$ 的反应。因此用 $\xi$ 可以统一表示出反应可能进行的程度。

当 $\xi=0$ 时, 即反应尚未开始时, 设 $n_i^0$ 为 $i$ 物质的摩尔数, 反应经过一定时间后, 即反应进度达到 $\xi$ 时,  $i$ 物质的摩尔数为 $n_i$ 。将(5)式在 $0 \sim \xi$ 和 $n_i^0 \sim n_i$ 范围内进行积分:

$$\int_{n_i^0}^{n_i} dn_i = \int_0^\xi v_i d\xi \quad (v \text{ 为常数})$$

则  $n_i = n_i^0 + v_i \xi \quad (6)$

设  $V$  为反应的容积, 则  $C_i = n_i / V = (n_i^0 + v_i \xi) / V$ , 在恒容条件下, 对该式微分, 得:

$$dC_i = d\left(\frac{n_i}{V}\right) = \frac{v_i d\xi}{V} \quad (\because n_i^0, V \text{ 均为常数})$$

将上式各项均除以  $d\tau$ , 得:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{v_i}{V} \cdot \frac{d\xi}{d\tau}$$

$$\text{故 } \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{V}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{d\tau} = r \quad (7)$$

(7)式即是用  $\xi$  定义的反应速率表示式, 其量纲是 (物质的量) / (时间), 在 SI 单位制中是  $\text{mol} \cdot \text{S}^{-1}$  ( $\xi$  单位是 mol)。设  $V = 1\text{L}$ , 将 (7) 式用于反应 (1) 可得:

$$r = \frac{d\xi}{d\tau} = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{y} \frac{dC_Y}{d\tau} = \frac{1}{z} \frac{dC_Z}{d\tau}$$

显然, (7) 式是连系以  $\xi$  定义的反应速率 ( $d\xi / d\tau$ ) 与以浓度定义的反应速率 ( $dC_i / d\tau$ ) 的“桥梁”, 二者之间相差一个  $v_i^{-1}$ , 此结果恰与推导 (4) 式的思路相吻合。由此可知, 在恒容体系中, 单位体积的反应速率, 即“ $v / V$ ”, 此乃通常所说的“反应速率”。因此用  $d\xi / d\tau$  和  $dC_i / d\tau$  表示的反应速率其意义是相同的。但是用前者表示的反应速率, 其数值单一, 不会因基准物质不同而异, 且无正、负号的区别, 故更具有普遍的意义。

### 参 考 文 献

1. 吴长春, 郝德庆编. 物理化学. 机械工业出版社. 26, 237 (1987).
2. 天津大学物化教研室编. 物理化学. 下册, (第三版), 高等教育出版社, 221, 228 (1993).
3. Walter J. Moore; physical Chemistry, 5, 324~325(1976).

## The Extent of Reaction and The Rate of Reaction

Wu Zhengguo

(Department of Chemical Engineering)

**Abstract:** In this paper mainly explain the storage for express rate of reaction in terms of change of concentrations of reactant or product in the systems of reaction and the Superiority using the Change of extent of reaction for express the reaction rate.

**Keywords:** reaction extent, reaction rate