

# 引用相对浓度解决化学反应速度常数的不同单位问题

## Solution of Different Units of Rate Constant in Chemical Reactions by Relative Concentration

陈红玲 谢天俊 裴锐南 蔡华钧  
Chen Hongling Xie Tianjun Pei Ruinan Cai Huajun

(广西大学化学化工学院 南宁 530004)

(Chemistry and Chemical Engineering College, Guangxi Univ., Nanning, 530004)

**摘要** 为了解决化学教科书中用速度方程  $V = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \dots$  导出的反应速度常数常因反应级数不同而有不同的单位问题。根据碰撞理论和过渡理论的观点,速度常数  $k$  的本质是热力学标准态浓度条件下的反应速度,与反应速度可用相同单位 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),在此基础上引进相对浓度(实际浓度/标准态浓度)作质量作用定律公式中  $C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$  的单位,把速度常数  $k$  表述为当反应物相对浓度均为 1 时的反应速度,可使速度常数  $k$  变为不带单位的常数。

**关键词** 化学反应 速度常数 反应速度 单位

中图法分类号 O642

A

**Abstract** In chemical textbooks, the rate constant deduced from the rate equation  $V = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \dots$  normally has different units in terms of the orders of reactions. According to effective collision and transition-state theory, the rate constant  $k$  is regarded as the reaction rate under thermodynamic normal concentrations, and the  $k$  may have the same unit as reaction rate. In this point, the relative concentration (true concentration/standard-state concentration) can be used as unit of  $C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$  of the mass action law formula. The rate constant can be expressed as the reaction rate when the reactant relative concentrations are all one, and has no relation to unit.

**Key words** chemical reaction, rate constant, reaction rate, unit

目前,相当部分高等院校的《物理化学》、《无机化学》、《普通化学》教科书或习题集中,在讨论化学反应速度时,对于可用速度方程式:

$$V = kC_A^\alpha C_B^\beta \dots$$

表示的化学反应,均推导出反应速度常数

$$k = \frac{V(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})}{C_A^\alpha C_B^\beta (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^n}$$

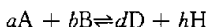
2002-03-18 收稿。

是个带单位的量,所用单位因具体反应的级数不同而异: $n(a+b)$ 等于1的一级反应是 $s^{-1}$ (或 $\text{min}^{-1}$ 、 $\text{h}^{-1}$ );二级反应是 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ;三级反应是 $\text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 等等。

## 1 速度常数 $k$ 有不同单位带来的麻烦

从动力学角度推导化学平衡常数  $K$  时,无法说明  $K$  是个不带单位的常数。

在达到平衡状态的可逆反应中,各物质浓度之间存在着一个相互制约的关系,即正向反应速度和逆向反应速度相等。设有可逆反应:



若正、逆反应都是简单反应,根据质量作用定律有:

$$V_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

$$V_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot C_D^d \cdot C_H^h$$

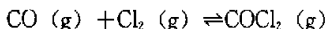
平衡时,  $V_{\text{正}} = V_{\text{逆}}$ 。

$$k_{\text{正}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_{\text{逆}} \cdot C_D^d \cdot C_H^h$$

$$\therefore \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{C_D^d \cdot C_H^h}{C_A^a \cdot C_B^b} = K_c \text{ (化学平衡常数)}$$

若  $k$  是带有不同单位的量,则当正、逆反应级数不相同,如  $2 \sim 1$  级可逆或  $1 \sim 2$  级可逆,反应就会给平衡常数  $K_c$  带来相应的单位。对复杂反应,只要正、逆反应都可以用质量作用定律表示的,又严格用同一跟踪物为准表示的  $k_{\text{正}}$  和  $k_{\text{逆}}$  代入上式算出  $K_c$  数值也能与实验相符,但同样有可能留下累赘的单位。

例如,已被深入研究过的光气的合成和分解反应式:



$$\text{实验测定其 } V_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}^5$$

$$V_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot C_{\text{COCl}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}^5$$

$$\text{其平衡常数 } K_c = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{C_{\text{COCl}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}^5}{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}^5} = \frac{C_{\text{COCl}_2}}{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}}$$

正、逆反应级数不同,  $k$  的单位不同,给  $K_c$  留下了  $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  的单位。

## 2 速度常数 $k$ 的本质意义

根据反应速度的碰撞理论观点,  $k$  本质上是在一定条件下,当反应物为单位浓度 ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 即热力学标准态浓度) 时,反应物分子间在单位时间、单位体积内的有效碰撞摩尔组数

$$k = Z \cdot e^{\frac{E}{RT}}$$

$Z$  叫频率因子,是分子间的总碰撞摩尔组数,  $E$  是反应的活化能,  $e^{\frac{E}{RT}}$  是有效碰撞分率。

上述两项的乘积就是有效碰撞的摩尔组数,本质上就是单位时间、单位体积内起反应的摩尔组数,也就是该条件下的反应速度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )。考虑到多种因素对频率因子  $Z$  的影响,如加上方位因子  $P$  加以修正,但  $k$  仍然不失其反应速度的本质。

若根据反应速度的过渡状态理论,速度常数

$$k = \frac{RT}{N_0 h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

式中  $N_0$  为阿佛加德罗常数,  $h$  为普朗克常数,  $E$  与上同是反应的活化能,  $\Delta S^\ddagger$  是反应物 A 和 B

按  $A+B \rightarrow M_{\ddagger}$  形成中间活化络合物  $M_{\ddagger}$  过程的标准焓变 (标准态浓度 A 和 B 反应生成标准态浓度  $M_{\ddagger}$  的焓变), 这里  $k$  的本质就是把单位时间里单位体积中活化络合物要起反应分解为产物的那个化学键的振动频率换算成起反应的摩尔键数。由于不论 A 和 B 的系数多少, 形成的活化络合物  $M_{\ddagger}$  的系数是 1, 其起反应的摩尔键数同样具有反应速度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 的含义。

综上所述, 从两种速度理论分析速度常数的本质都得出一致的结论:  $k$  的本质是热力学标准态浓度 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 条件下的反应速度, 与反应速度用相同单位 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 是顺理成章的。而与参加反应物质浓度的多少方次无直接关系。

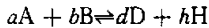
### 3 引进相对浓度概念对速度常数 $k$ 作新的表述

$k$  与反应速度取相同单位之后, 不妨引进相对浓度的概念, 即相对浓度 =  $\frac{\text{实际浓度}}{\text{标准态浓度}}$ , 作质量作用定律公式:  $V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \dots$  中  $C_A^a \cdot C_B^b$  的单位。则浓度为  $C_B \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的反应物 B 的相对浓度就变成  $\frac{C_B \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = C_B$ , 是不带单位的比值, 这样, 不管反应级数是多少,  $C_A^a \cdot C_B^b$  仅是无单位的数值  $C_A$  的  $a$  次方乘  $C_B$  的  $b$  次方, 不影响  $V$  和  $k$  的单位。

从而, 速度常数  $k$  的意义可表述为:  $k$  是当反应物相对浓度均为 1 时的反应速度。

### 4 热力学公式中的浓度项用的也是相对浓度

从热力学角度讨论化学平衡时得出结论是: 反应物化学势 (偏摩尔自由能) 总和 (即自由能总值) 与生成物化学势总和相等是达到化学平衡必须满足的条件。对反应通式



必有  $(a\mu_A + b\mu_B) = (d\mu_D + h\mu_H)$

即

$$a(\mu_A^0 + RT \ln C_A) + b(\mu_B^0 + RT \ln C_B) = d(\mu_D^0 + RT \ln C_D) + h(\mu_H^0 + RT \ln C_H)$$

可整理出:

$$\frac{C_D^d \cdot C_H^h}{C_A^a \cdot C_B^b} = e^{\frac{1}{RT} [(d\mu_D^0 + h\mu_H^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)]},$$

式中各物质的标准化学势  $\mu_i^0$  在指定温度、压力下分别为常数, 而指数项是不带单位的, 所以式子右边是一个没有单位的数值。

在  $\frac{C_D^d \cdot C_H^h}{C_A^a \cdot C_B^b} = \text{常数} = K_c$  式中左边各浓度项本质上都是相对浓度, 只有数值不带浓度单位。这是因为物质化学势 (偏摩尔自由能) 是在自由能绝对值无法求得而必须选定一个标准状态, 并设其摩尔自由能为  $\tilde{G}^0$  (1 摩尔理想气体在温度  $T$  和压力  $P$  为 1 标准大气压 101325 Pa) 为标准压力推导出来的, 即

$$\theta \tilde{G}_{(T,P)} - \tilde{G}_{(T,P=1\text{大气压})}^0 = \int_{P^0}^P V dp,$$

$$\therefore \tilde{G}_{(T,P)} = \tilde{G}_{(T,P=1\text{大气压})}^0 + RT \ln \frac{P(\text{大气压})}{P^0(1\text{大气压})},$$

$\theta \ln 1 = 0$ , 纯物质的摩尔自由能就是它的化学势,

$$\therefore \mu = \mu^0 + RT \ln P,$$

相对压力 ( $\frac{\text{实际压力}}{\text{标准态压力}}$ ) 的单位已经消去, 留在式中的  $P$  只是一个数值而不再带大气压单

位了。

从理想气体化学势公式借助拉乌尔定律和亨利定律推导出溶液中各组分的化学势公式时, 同样都存在必须设定标准态来确定自由能的相对值。所以, 所得公式

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln C_i,$$

其  $C_i$  项也是相对浓度的意义, 即  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{C_i}{C_i^\ominus}$ , 实际浓度已与标准浓度  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  比较过, 只留下一个无单位的数值而已。这样, 公式

$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_H^h}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

右边各项均是相对浓度不带单位, 最终结果  $K_c$  自然没有单位。这样化学平衡定律可表述为: 在一定温度下, 某化学反应达到平衡状态时, 参加反应各物质相对浓度 (气体反应是相对分压) 之间存在着相互制约的数量关系, 这种关系表现为一常数, 就是平衡常数。

## 5 结语

实际上, 在化学演算中, 浓度符号  $C$  一直具有双重意思: 有时指的是实际浓度, 有时指的是相对浓度, 只是由于它们的数值相同而未加说明而已。例如, 当我们从公式

$$K = \frac{C_B \cdot C_D}{C_A}$$

求出 A 物质的平衡相对浓度为  $C_A = 0.4$  时, 我们直接给出 A 物质的平衡浓度为  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而不用交代其量刚从何而来。同理对于  $\frac{dC}{dt}$  (反应速度) 则都理解到  $C$  是实际浓度。这种客观事实, 就使我们有可能把速度常数统一简化为与反应速度相同的单位而不带来其它的误解, 而简化则更趋合理, 能与热力学保持一致, 节省时间、篇幅并消除了单位问题的困扰。

对气相反应、液相反应上述讨论都适用, 如果严格要求用逸度和活度精确表示压力和浓度时, 同样可用相对逸度和相对活度的概念。

## 参考文献

- 1 肖衍繁, 李文斌主编. 物理化学. 天津: 天津大学出版社, 1997. 6.
- 2 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬主编. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- 3 华东师范大学无机化学教研室, 南京师范大学无机化学教研室主编. 无机化学. 上海: 华东师范大学出版社, 1992. 1.
- 4 刘波涛主编. 普通化学. 郑州: 河南科学技术出版社, 1995. 8.

(责任编辑: 邓大玉)