

HX

• 徐 正

化学反应速率理论导论

江苏科学技术出版社

化学反应速率理论导论

徐 正 编著

江苏科学技术出版社

内 容 简 介

本书以化学工作者为主要对象,介绍了统计力学和量子化学的基础知识,并以此为基础讨论了基元反应速率的基本理论:碰撞理论、过渡状态理论和单分子反应的各种理论,以及化学动态学(即微观反应动力学)的基本原理。全书共十一章,叙述深入浅出,推导过程严密详尽。

本书可以作为高等院校化学系教师、高年级学生、研究生以及科技工作者的参考书,也可以作为学习化学反应速率理论的入门书。

特约编辑 孙彪

化学反应速率理论导论

徐 正 编 著

出版:江苏科学技术出版社

发行:江苏省新华书店

印刷:淮海印刷厂

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 20.375 插页 2 字数 451,000

1987 年 12 月第 1 版 1987 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—3,000 册

ISBN 7—5345—0215—2

O·18

定价:4.90 元

责任编辑 王永发

序

21002 4/20

1976 年秋,我为江苏省化工研究所的部分同志讲授化学动力学课,为此编写了讲义,本书是将讲义进一步修改和充实的结果。

七十年代以来,化学动力学的研究已从宏观阶段深入到了微观的层次,从原子、分子的结构和内部运动、分子间的相互作用和碰撞过程来研究化学基元过程的速率和机理,即进入了微观反应动力学阶段。微观反应动力学是宏观反应动力学的基础。只有从分子的水平上弄清了基元反应的速率和机理,才有可能阐明宏观反应动力学的规律和宏观动力学不能解释的许多现象。不仅如此,近代新兴的许多边缘科学,如化学激光,激光化学与激光分离同位素、环境和大气化学、等离子体化学和分子催化等的发展都有赖于微观反应动力学来提供理论基础、实验数据和实验技术。因此,微观反应动力学是物理化学学科中十分活跃的研究领域。

微观反应动力学又称为化学反应动态学。它是以统计力学和量子力学为基础的。为了方便读者和便于自学,书中介绍了统计力学和量子力学的基础知识,叙述力求深入浅出,推导过程力求详尽。对于学过物理化学和结构化学的读者,可以跳过这两章而直接进入反应速率理论的章节。势能面这章涉及的量子化学知识较多,为便于自学,许多内容都作了较为详细的交待。对于只需要作定性了解的读者,量子化学推导

(如伦敦方程的推导过程)可以放过不管,重点抓住一些基本结论,这样做并不会妨碍对以后各章的学习。

全书共分十一章。第一章介绍了化学动力学的一些基本概念;第二、三章是本书的基础部分,介绍以后各章所要用到的量子化学和统计力学的基础知识;第四章以硬球模型为基础,讨论了简单的碰撞理论;第五章分子的配分函数,为讨论过渡状态理论作好准备;第六章势能面,第七章反应速率的统计处理。这两章是过渡状态理论的核心;第八章是用反应速率理论处理一些典型的匀相反应;第九章介绍单分子反应速率的各种理论;第十和十一章讨论了双分子反应动态学的基本理论和实验方法。

近些年来,光化学和选择光化学发展得很快,限于篇幅,这方面的内容本书不准备进行讨论了,有兴趣的读者可参阅有关专著。

本书的编写,曾得到大连化学物理研究所研究员张存浩老师,南京大学化学系教授傅献彩老师的指导和鼓励。书稿完成后,他们又审阅了全稿,提出了宝贵意见;张筑生、陆修富两位同志为本书绘制了插图,谨向他们表示衷心的感谢。还要感谢出版社的同志,由于他们的辛勤劳动,本书才得以早日和读者见面。

限于本人的学识水平,书中难免会存在考虑不周和错误之处,恳请读者批评指正。

编 者

于南京 1984.2

目 录

第一章 绪论	1
§1.1 基元反应.....	1
§1.2 反应速率和质量作用定律.....	3
§1.3 反应级数和反应分子数.....	6
§1.4 阿伦尼乌斯定理.....	9
第二章 量子力学基本原理	14
§2.1 光电效应和光的二象性.....	14
§2.2 德布罗意波.....	16
§2.3 物质波的统计解释.....	18
§2.4 不确定(测不准)关系式.....	21
§2.5 波动力学.....	23
§2.6 算符及其一般性质.....	27
§2.7 量子力学的基本假设.....	32
§2.8 厄密算符本征函数的正交性.....	35
§2.9 某些简单体系的量子力学处理.....	37
§2.10 氢原子和类氢离子.....	49
§2.11 原子波函数的角度分布.....	52
§2.12 电子自旋.....	54
§2.13 多电子原子的本征函数.....	57
§2.14 近似方法.....	61
第三章 统计力学基础	72
§3.1 体系的微观状态数.....	72
§3.2 最可几分布和玻耳兹曼定律.....	78
§3.3 玻色-爱因斯坦统计.....	87

§3.4	费米-狄拉克统计	91
§3.5	统计平均值	95
§3.6	麦克斯韦-玻耳兹曼定理在理想气体中的应用	104
第四章	简单的碰撞理论	120
§4.1	引言	120
§4.2	分子模型	120
§4.3	分子碰撞过程	123
§4.4	双分子碰撞的气体分子运动理论	138
§4.5	双分子基元反应速率	153
§4.6	几率因子	156
§4.7	活化过程中振动能的作用	158
§4.8	三元碰撞数和三分子反应	161
第五章	分子的配分函数	166
§5.1	配分函数	166
§5.2	配分函数与热力学函数的联系	167
§5.3	能级简并度	170
§5.4	自由度、转动惯量和对称数	174
§5.5	最简单的配分函数的计算	177
§5.6	分子的配分函数	191
§5.7	体系的配分函数和平衡常数	206
第六章	势能面	218
§6.1	引论	218
§6.2	玻恩-奥本海默绝热近似	218
§6.3	氢分子的势能曲线	222
§6.4	价键函数	233
§6.5	三电子体系的势能	236
§6.6	H_{AA} 、 H_{AB} 和 H_{BB} 的计算	238
§6.7	S_{AA} 、 S_{BB} 和 S_{AB} 的计算	248
§6.8	伦敦方程	251

§6.9	半经验方法	•255
§6.10	LEPS 方法	•258
§6.11	势能面	•260
§6.12	$H + H_2$ 交换反应的势能面	•267
§6.13	三原子反应中能量转化的定性探讨	•273
§6.14	活化络合物的振动频率	•284
§6.15	化学动力学中的轨道对称性	•297
第七章	过渡状态理论	•303
§7.1	基本公式的推导	•303
§7.2	活化自由能和活化焓	•314
§7.3	用实验活化能表示的速率方程	•321
§7.4	速率常数的计算	•329
§7.5	反应速率的统计因子校正	•334
§7.6	过渡状态理论的微正则形式	•342
§7.7	$k(e)$ 与 $k(T)$ 的关系	•345
§7.8	隧道效应	•348
§7.9	通过系数	•358
§7.10	过渡状态理论和碰撞理论之间的联系	•377
§7.11	几率因子 P	•379
第八章	匀相气体反应	•382
§8.1	原子和分子间的反应	•382
§8.2	原子及游离基的重合反应	•391
§8.3	三分子反应	•402
§8.4	乙烯二聚反应	•411
§8.5	涉及电子激发态的反应	•414
第九章	单分子反应	•428
§9.1	引言	•428
§9.2	林德曼理论	•430
§9.3	欣希尔伍德理论	•437

§9.4	卡塞尔理论	443
§9.5	过渡状态理论	451
§9.6	RRKM 理论	453
§9.7	斯累特理论	462
§9.8	反应速率常数 $k(\epsilon)$	472
§9.9	单分子反应理论中的几个问题	482
§9.10	环丙烷异构化反应	488
§9.11	乙烯衍生物的异构化反应	491
§9.12	光致单分子反应	493
§9.13	分子离子的单分子离解反应	499
第十章	双分子反应动力学	504
§10.1	经典力学	504
§10.2	两体碰撞	515
§10.3	偏转角	521
§10.4	质心坐标系和实验室坐标系中的角偏转	524
§10.5	微分碰撞截面	530
§10.6	引力势作用下的硬球碰撞	536
§10.7	真实原子(分子)之间的碰撞	539
§10.8	弹性散射中的量子效应	541
§10.9	反应截面	544
§10.10	微观可逆性原理	549
§10.11	反应截面与速率常数之间的关系	552
§10.12	活化能、阈能和势垒	557
§10.13	反应碰撞的简单模型	563
§10.14	经典轨迹法	571
§10.15	相空间理论	575
§10.16	信息理论	578
第十一章	反应散射	590
§11.1	引言	590

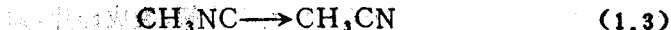
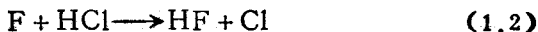
§11.2	实验技术	594
§11.3	反应产物的角度分布	600
§11.4	振动能在化学反应中的作用	612
§11.5	分子的空间取向对化学反应的影响	614
§11.6	反应能在产物各自由度之间的分配	615
附录一		622
附录二		627
附录三	常用数学公式	633
主要参考书目		642

第一章 绪 论

§1.1 基元反应

化学反应可以分为基元反应和复杂反应。

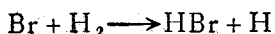
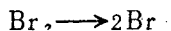
基元反应是指反应物分子一步直接转变成产物分子的一类反应,如

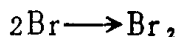
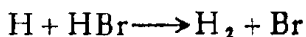


复杂反应由一个以上的基元反应所组成,反应物分子必须通过一系列的中间过程才能得到产物分子如 H_2 和 Br_2 的反应不是按下式



一步发生的。它的反应机理如下:





(1.4)式称为总反应的化学计量方程式,简称计量式。

如果总反应只包含一个基元反应,则此总反应也称为简单反应;若总反应包含一个以上的基元反应,则称它为复杂反应。

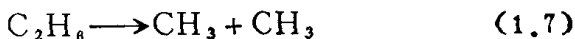
基元反应按参加反应的粒子数通常可分为双分子反应和单分子反应。

双分子反应,如



在基元反应的每个微观过程中涉及到两个粒子(原子、离子、分子、自由基等,下同)之间的相互作用,反应过程是两个粒子的碰撞过程。

单分子反应,实质上是富有能量的粒子的衰变过程。在衰变过程中,富有能量的粒子可以发生分解,裂成碎片,如



也可以发生异构,如(1.3)式。对待单分子反应必须十分小心,因为它常常并不象想象的那样简单。

把化学反应分为基元反应和复杂反应,这是从宏观角度来看的。然而,从微观的角度来看,即从分子水平上来讨论,基元反应却并不是“基元”的,它也有“机理”。实际上,它是许多分子反应事件(过程)统计平均的结果。构成基元反应的微观过程叫态-态(state-to-state)反应。在同一个基元反应中,属于不同的态-态反应的粒子,它们的宏观化学性质是等同的,但是微观物理性质是不一样的,如所处的量子态,粒子在

空间的相互配置, 相对速度的大小和方向等彼此可以有所差异。

化学反应动力学大体上包括下列几个方面:

1. 从分子的水平上研究构成基元反应的各个态-态反应。这是分子反应动态学的任务。

2. 对微观的态-态反应进行统计力学处理, 以寻找宏观的基元反应的动力学行为。即从个别的微观性质来导出具有平均意义的宏观性质。这一步是从微观到宏观的过渡。

3. 根据基元反应的动力学行为, 探求总反应的动力学行为。

4. 根据总反应动力学的结果, 研究化学反应与传热、传质、传能等物理过程之间的关系。

本书主要讨论前面两个方面的问题。

§1.2 反应速率和质量作用定律

设有一基元反应



式中 a 、 b 、 c 和 d 是反应物和生成物的化学计量系数, 即在每一个态-态反应过程中参加反应的和生成的粒子个数。如果反应开始时, A 、 B 、 C 、 D 的粒子数分别为 N_A^0 、 N_B^0 、 N_C^0 和 N_D^0 , 并设反应进行到 t 时, (1.8) 式所代表的态-态反应过程已进行了 ξ 次。 A 、 B 、 C 、 D 粒子数的变化分别为 ΔN_A 、 ΔN_B 、 ΔN_C 、 ΔN_D 。显然

$$\xi = -\frac{\Delta N_A}{a} = -\frac{\Delta N_B}{b} = \frac{\Delta N_C}{c} = \frac{\Delta N_D}{d} \quad (1.9)$$

ξ 称为反应进度，恒为正值。此时，A、B、C、D 的粒子数各为

$$\begin{aligned} N_A &= N_A^0 + \Delta N_A = N_A^0 - a\xi, \\ N_B &= N_B^0 + \Delta N_B = N_B^0 - b\xi, \\ N_C &= N_C^0 + \Delta N_C = N_C^0 + c\xi, \\ N_D &= N_D^0 + \Delta N_D = N_D^0 + d\xi. \end{aligned} \quad (1.10)$$

若反应体系的总体积 V 不变，等式两边同时除以 V 后，再对时间 t 微分，则反应物 A 和 B 消耗的速率以及产物 C 和 D 生成的速率如下式所示：

$$\begin{aligned} r_A &= -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -a \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}, \\ r_B &= -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt} = -b \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}, \\ r_C &= \frac{1}{V} \frac{dN_C}{dt} = c \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}, \\ r_D &= \frac{1}{V} \frac{dN_D}{dt} = d \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

显然，测量所跟踪的目标不同，得到的反应速率的数值是不同的，为了统一标准，我们定义(1.8)式的反应速率为单位体积中每单位时间内按(1.8)式进行的态-态反应过程的数目，即

$$\dot{\xi} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (1.12)$$

这里 $\dot{\xi}$ 的单位是次·米⁻³·秒⁻¹。反应中物质数量的变化是用粒子数的变化来衡量的。 $\dot{\xi}$ 也可以定义为单位体积中每单位

时间内按(1.8)式进行的态-态反应过程的物质的量。此时， $\dot{\xi}$ 的单位是摩·米⁻³·秒⁻¹，对应的 ξ 称为摩尔进度。反应中物质的变化是用物质的量的变化来衡量的。

请读者注意，上述两种定义本书同时采用，并用同一个符号“ $\dot{\xi}$ ”表示。在有的书上，后一种定义用符号“ $\dot{\xi}$ ”表示，以和 $\dot{\xi}$ 相区别。

将(1.12)式代入(1.11)式，得

$$r_A = a \dot{\xi} \quad r_B = b \dot{\xi} \quad r_C = c \dot{\xi} \quad r_D = d \dot{\xi} \quad (1.13)$$

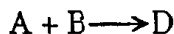
和

$$\dot{\xi} : r_A : r_B : r_C : r_D = 1 : a : b : c : d \quad (1.14)$$

在一定温度下，一个基元反应的速率正比于反应物浓度的乘积，这就是著名的质量作用定理。用代数式表示：

$$\dot{\xi} = \frac{1}{a} r_A = \frac{1}{b} r_B = \frac{1}{c} r_C = \frac{1}{d} r_D = k[A]^a[B]^b \quad (1.15)$$

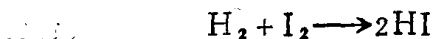
式中 k 是个比例常数，称为反应速率常数。[A]和[B]是某一指定时刻反应物 A 和 B 的浓度。质量作用定理可以这样来理解：在基元反应



中，要发生反应，A 分子和 B 分子必须发生碰撞，显然反应速率与 A 分子和 B 分子碰撞的几率成正比，根据气体分子运动论，分子碰撞的几率与分子的浓度成正比，所以反应速率与 A 分子和 B 分子的浓度的乘积成正比。

质量作用定理的适用范围：

1. 仅对基元反应有效。对于某些复杂反应，如



在形式上质量作用定理也能成立，但这仅仅是个巧合。

2. 要求反应物的浓度不太大, 而且反应处在动力学区, 而不是处在扩散区。

§1.3 反应级数和反应分子数

如上节所述, 基元反应(1.8)式的速率可以表示为

$$\dot{\xi} = k[A]^a[B]^b \quad (1.15)$$

若 $n = a + b$, 则 n 称为反应(1.8)的级数。称反应(1.8)式为 n 级反应, 且对反应物 A 来说是 a 级的, 对于反应物 B 来说是 b 级的。如果实验测得 $a + b = 1$, 则这个反应称为一级反应; 如果测得 $a + b = 2$, 则为二级反应。余类推。

反应级数可以为正整数、分数、零, 也可以为负数。如仲氢转变为正氢的反应, 实验测得反应级数为 1.5 级; 氨在钨丝上的分解反应速率是一常数(在某一浓度范围内), 与氨的浓度无关, 反应为零级; CO 在 Pt 上的氧化反应(低压, 700°C)速率方程为

$$r = k[O_2][CO]^{-1} \quad (1.16)$$

反应对 CO 为负一级。

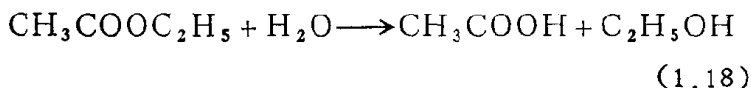
此外, 必须指出, 并不是所有的反应都可以明确地说出它的反应级数。在许多情况下, 反应速率和浓度之间的关系比较复杂, 单从速率表达式看不出对于某个反应物所呈现的反应级数。如溴与氢之间的反应, 速率表达式为

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{[HBr]}{m[Br_2]}} \quad (1.17)$$

式中 m 约为 10。我们很难说它是个几级反应。

反应分子数是指参加每一个态-态反应过程的分子数目，是个微观的概念。反应级数是个宏观量，系指该反应的速率对浓度的依赖关系，由实验测得。它们在概念上是不一样的，在数值上也往往是不等的。绝大多数基元反应是双分子反应，少数是单分子反应，三分子反应为数极少，大于三分子的反应还未曾发现，所以，反应分子数只能一、二或三。对于复杂反应来说，讨论反应分子数是无意义的。

复杂反应由一个以上的基元反应所组成，反应过程不是按化学计量方程式一步实现的，因此，化学计量方程式不能反映参加反应的实际分子数。实验上测得的反应级数，常常既不等于化学计量方程式中的系数，也不等于参加反应的真实分子数。反应级数可以比反应分子数低。例如，乙酸乙酯的水解反应



是个双分子反应。假如此反应在稀溶液中进行，则实验上测得的级数是一级。因为在稀溶液中水的浓度变化极小，可以认为是个常数，即

$$\begin{aligned} r &= k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] \\ &= k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \end{aligned} \quad (1.19)$$

式中 $k' = k[\text{H}_2\text{O}]$ 。故实验上测得的级数是一级。再如气体氨在钨丝上的热分解反应



在给定的气体压力下，钨丝表面上吸附的氨分子已经饱和，再