

化学动力学和历程

均相化学反应的研究

A. A. 福洛斯特
R. G. 皮尔逊

科学出版社

54.28
366

化学动力学和历程

均相化学反应的研究

[美] A. A. 福洛斯特 著
R. G. 皮尔逊
孙 承 谔 等译

54.28/366

科学出版社

1956年6月

ARTHUR A. FROST AND RALPH G. PEARSON
KINETICS AND MECHANISM
A Study of Homogeneous Chemical Reactions
(Second Edition)
John Wiley, 1961

内 容 简 介

本书为化学动力学方面的一本基础理论读物。着重介绍均相化学动力学理论、实验方法、数学处理及反应作用能力等，并利用理论解决多种典型的反应历程。

为了巩固所学内容，各章末均附有习题，且所引文献颇多，可便于读者进一步深入研究。书中内容与物理化学相衔接，因此本书较适合作为化学动力学专业的师生及研究人员参考。

化学动力学和历程

均相化学反应的研究

[美] A.A. 福洛斯特 R.G. 皮尔逊 著

孙承谔等译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1966 年 5 月 第 一 版	开本：850×1168 1/32
1966 年 5 月 第一次印刷	印张：12 3/4
精装：0001—1,630	插页：3
平装：0001—1,670	字数：339,000

统一书号：13031·1492

本社书号：2350·13—4

定价：[科六] 精装本 2.40 元
平装本 1.90 元

第一版序言

当我们开始写这本书的时候,我们特别被这样的事实所震动:现有的动力学教科书用一种多少是不彻底的方式来处理反应历程。当然,也有关于历程,特别是有机反应历程的优秀书籍,在这些书籍中对动力学的用处和价值做了一些介绍。然而,似乎还没有那么一本书足以表明动力学和历程间的密切关系,从而能使学生正确地理解从反应动力学可以获得多少反应历程的细节,并且了解研究历程的动力学方法的局限性是些什么。

近来文献的研究将会表明:现在进行着的绝大多数关于反应速率的工作主要是从事于尝试正确地寻求反应是用什么方式进行的。因此,虽然动力学理论、数学的和实验的细节以及能量的计算都是非常重要的,并且我们希望在本书中未曾忽视这些内容,但轻视了历程就会忽略了动力学的最重要的应用。因此,我们包括了有关反应步骤的大量比较详尽的立体化学讨论。

我们并不试图包括可能碰到的所有主要反应类型的目录,但我们曾试图选择一些各种各样的和相当典型的例子。即使如此,我们遗憾地不得不放弃讨论一些可以正当地包括在反应动力学课程之内的论题,例如多相反应和光化学。

我们希望:这样一些论题的欠缺将能由所加添的关于历程的材料来弥补,并且我们即将出版的这本书作为一本在研究生水平上的动力学课程的教科书,以及作为有兴趣研究化学反应历程的人们的一本参考书将是有益的。(下略)

于伊利诺依州伊万斯顿

1952年11月

Arthur A. Frost

Ralph G. Pearson

第二版序言

化学动力学在过去八、九年中所获得的显著进展使得这次修订是必要的。在气相基元反应的领域中和很快速化学反应的研究方面有了最重要的收获。这个新版是试图在导论的水平上对这些论题作公正的评价。(下略)

于伊利诺依州伊万斯顿

1961年1月

Ralph G. Pearson

目 录

第一章	绪论	1
第二章	反应速率的经验处理	8
第三章	实验方法和数据处理	27
第四章	基元过程：气体动力论	56
第五章	过渡状态理论	77
第六章	理论与实验的比较——简单气体反应	102
第七章	溶液中的反应	122
第八章	复杂反应	159
第九章	均相催化作用	200
第十章	链反应	236
第十一章	快速反应的研究	262
第十二章	某些用动力学和其他方法研究过其历程的反应	285
作者索引		389
内容索引		399

第 一 章

緒 論

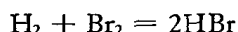
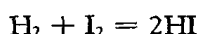
动力学 (kinetics) 是运动科学的一部分。在物理学中, 运动的科学称为力学 (dynamics), 并且细分为处理物体运动的运动学 (kinematics) 和讨论力对运动影响的动力学。在化学中, 没有做这样的区分。动力学研究化学反应的速率、影响反应速率的所有因素以及用反应历程对速率的解释。化学动力学 (chemical kinetics) 完全可以称为化学力学 (chemical dynamics)。

具有动的观点的化学动力学与具有静的观点的热力学可以对照来看。热力学仅仅对体系的起始态和终止态有兴趣; 体系从一个状态转变到另一个状态所经的历程和所需要的时间是不重要的。时间不是热力学变数之一。热力学中最重要的课题是平衡态, 因此, 热力学对于研究平衡条件是一个较为有力的工具。动力学基本上是研究体系从一个状态到另一个状态所经历的过程的细节以及过渡所需要的时间。原则上平衡也能够在动力学的基础上作为正向与逆向反应速率相等的情况加以处理。反过来说是不正确的; 反应速率不能单独根据热力学来了解。所以, 可以认为化学动力学是比热力学更为基本的科学。遗憾的是, 种种复杂性使得化学动力学理论难以准确应用。结果, 我们发现: 热力学将会精确地告诉我们反应的程度, 而只有动力学将告诉我们 (多半粗略地) 反应速率。

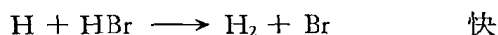
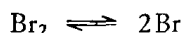
作为化学动力学和热力学基础的是更详细的统计力学理论和分子运动论 (kinetic-molecular theory), 它们提供了用原子及分子的结构和力学来了解微观现象的另外的观点。因为热力学方法比较严格, 在过去三十年中对于从热力学观点, 特别是与统计力学方法

结合来接近动力学曾做了相当的努力。这种努力的重要特点是将反应速率作为以下情况来处理：涉及平均分子与那些排成一条线并活化了准备反应的高能分子间的平衡，或者涉及那些处于起始态和处于所谓“过渡状态”或“活化络合物”的分子间的平衡。即使在这样的处理中仍然有一个基本问题存在：计算活化络合物的分解速率。似乎只有量子力学能够提供完整的答案¹⁾。在热力学和动力学中，对所涉及的各种能级的计算最终必须依靠量子力学。

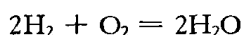
化学动力学这门科学可以有其本身的意义，例如，决定环境的变化如何改变一个给定反应的速率。或者，从实用的观点，人们可能对反应速率有兴趣，例如在化工中的应用。然而，对大多数化学家最有兴趣的是以下的事实：动力学提供了决定反应历程的最一般的方法。从经典的观点（主要是由物理化学家发展的），反应历程不言而喻地是指涉及到分子（原子、自由基和离子均包括在内）的所有各个碰撞过程或其他基元过程，这些过程是在产生所观察的总反应中同时或连串发生的。比较以下两个高温时在气相中发生的相似反应的历程



已知氢和碘间的反应是在涉及到每种一个分子的双分子碰撞下发生的。然而，氢与溴的反应却复杂得多，首先涉及到溴分子成为原子的离解作用，继而是原子与分子间的反应，如下所示



从以上的例子来看，显然不能只从总反应来预言历程。考虑水从它的元素生成的作用



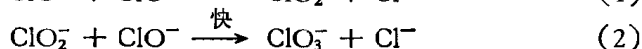
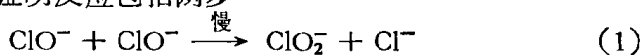
1) 例如见本章末参考文献[1—3]。

常常自然地假设这个反应包括两个氢分子和一个氧分子碰撞下的反应。肯定地说这是不正确的,历程是足够复杂的,因此目前尚未完全弄清楚。

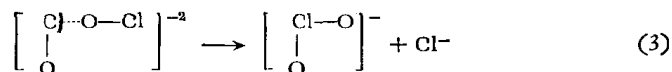
以上关于溴化氢和碘化氢的生成作用中所分别涉及的那些步骤的事实就是能够从动力学研究得出结论的实例。然而,我们不可由此推断:动力学一定会给出一个关于化学反应各个步骤的明确答案。一般来说,研究反应速率作为浓度、温度和其他起作用变数的函数的实验结果,能够用几种方式解释;也就是说有好几个可以想象得到的与数据相一致的历程。进一步的实验有时可以消除这些历程中的某几个。然而,即使剩下一个与所有已知事实相符合的历程,也不能保证它是唯一的,或者不能保证新实验不会带来怀疑它的证据。

困难是由于以下的事实:所有这样假设的历程基本上都是理论。动力学测量(和其他实验)的结果提供了事实。历程是一个想象出来的模型,用以解释这些事实。与任何理论一样,一个现在流行的反应历程,可以由于较新的事实或较新的物质结构的概念在以后被淘汰。尽管有这种困难,很多用动力学研究过的反应还是能够用一些简单过程的特定组合来解释,而这些过程是那么合理并且与所有的化学经验那么符合,以致我们就承认它们是基本正确的。当观察到一个历程能成功地预言反应产物或进行化学反应的最宜条件时,对于这个历程的正确性就变得很明显了。

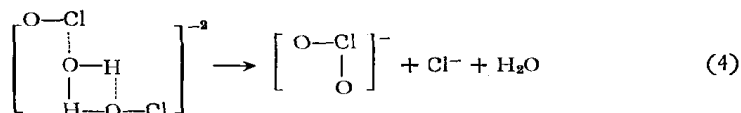
除了曾经提到的经典定义以外,还有一个较新的主要由有机化学家发展的反应历程的概念。这个较新的概念不仅包括总反应中所有各个步骤的知识,而且也包括每一步进行时的详细的立体化学图象。这不仅包含用反应物的各种原子或分子表示的活化络合物组成的知识,而且也包含以原子间距离和夹角表示的活化络合物的几何学知识。例如,在次氯酸根离子变为氯酸根离子的转化作用中,能够证明反应包括两步



亚氯酸根离子的生成是较慢的或速率决定的步骤，而氯酸根离子的生成是一个快过程^[4]。这一点能够从动力学的证据来推断，因为氯酸根离子的生成速率与次氯酸盐浓度的平方成正比。另外亚氯酸根离子能够单独制备，并且它与次氯酸盐的反应速率已证明是快的。按照较老的定义，这些事实会足以确定一个可能的历程。对于一个氧原子在离子间的转移，较新的定义则对历程加上一个象(3)那样的图象



这种立体化学的描述是从化学的直观和经验推测来的。它能使反应归作一大类相似反应中的一员，即是一个碱(Cl^{-})被另一个碱(ClO^{-})的亲核置换。这种分类鼓励我们把注意力集中在进行着的反应上，并且了解象 pH 对反应速率的影响、改变卤素(比如说从氯变为溴)的效应这样的现象。换句话说，凭着大量的有关相似反应的知识，我们能够更好地了解任何一个反应^[5]。立体化学的图象也提示了以下的可能性：历程可能是比较复杂的，因为离开一个次氯酸根离子的氧原子可能与在其他次氯酸根离子上出现的不一样。这样，在氧转移中可能以某种如(4)所示的方式涉及溶剂^[6]



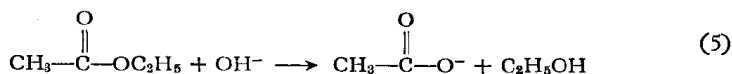
在这个特例中，无论是否涉及溶剂，产物是相同的，并且究竟是(3)还是(4)更精确些的问题可能仅仅具有理论的重要性。然而，当我们回想一个有机卤化物的水解可以导致一个是原来构型转位的、保持原来构型的或是两种的混合物的醇生成时，对一个历程的详细和图象的描述的必要性就变得更明显了。

虽然在决定一个反应的各个步骤上动力学是很有用的，但它在给出立体化学的细节上多少还有局限性。所以，通常需要参照得到有关历程知识的其他方法，这些方法本身是不完整的并且最好与动力学的证据结合使用。现在简短地提一下这些其他方法中

的某几个，而进一步的和比较完整的说明将在本书以后章节中给出。

反应产物

关于反应历程的最重要的间接证据是所生成产物的同一性。这个事实似乎是那么明显，因此很难相信在经常报导的动力学研究中产物的确切性质是不知道的。然而，情况确是如此。在鉴定了产物之后，作为一个涉及推理类型的例子，考虑一个象乙酸乙酯这样简单酯的碱性水解。醇和一个乙酸根离子的生成指明一个氢氧离子与一个酯分子的反应破坏一个 C—O 键



有一种动力学研究表明，乙酸根离子的生成速率是正比于酯的浓度和氢氧离子的浓度，可以通过这种动力学的研究来证明反应是象所指出的那样进行。

立体化学的证据

可以期望，关于一个历程细节的相当多的知识能够从立体化学的证据，也就是通过审查反应物质和生成物质的立体化学得到。在以上的反应中，如果用一个旋光性的醇 $\text{RR}'\text{CHOH}$ 来代替乙醇生成酯，那么在水解后仍可得到没有外消旋或转位的原来的醇的这个事实^[7]，就有力地提示了在酯的生成和它的水解中所牵涉到的 C—O 键是其中醇的氧原子保持不变的一个键。只要我们企图把反应历程意味着周密、详细的历程，那末立体化学就象动力学一样是一个重要的研究工具。

同位素的利用

以上的氧与羰基碳间的键被破坏的结论是利用以 O^{18} 富集的氢氧离子证实的。重氧在酸的阴离子中而不是在醇中找到^[8]。比较常见元素的同位素的日益增长的生产，导致了这种技术在研究

用其他方法不易决定其历程的反应中愈来愈多的应用。这样，在次氯酸根离子反应中，溶剂参与的问题能够通过用重氧水的办法来研究^[6]。在这种情况下，为了获得成功的结果，就必须证明次氯酸根离子与溶剂间的氧交换并不象亚氯酸根离子生成速率那样快。

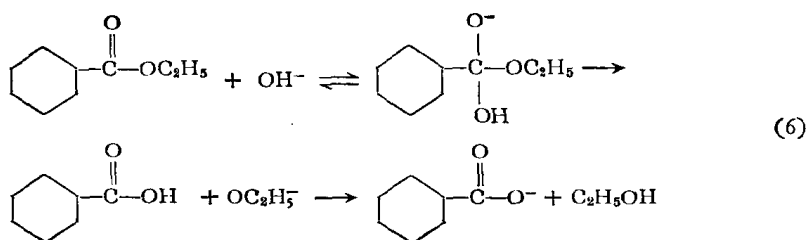
短寿期中间物的检定

曾经主要应用于包含那些非常活泼的、因而是短寿期的自由原子或自由基的反应的方法是它们存在的实际证明。这能够用加入的物质（例如 NO 或 I₂）来捕集自由基成为稳定化合物，或者通过观察某种特殊的物理或化学性质（例如质谱、吸收光谱或金属镜的除去）的办法来实现。研究自由基的一个近代的而且很有力的工具是电子顺磁共振法（EPR），这个方法直接测量自由基的浓度并且也提供有关它们的结构的特殊知识。与其密切相关的是产生所怀疑的原子或自由基的并同时研究其反应速率的光化学技术。

动力学方法的改进

实际上与普通的动力学研究没有什么方法上的差别，但提供了额外的有关历程知识的是这样一些方法：例如研究取代基对一给定反应速率的影响，或改变溶剂、离子强度的效应等等。例如在前面提到的酯的碱性水解中，如果用动力学研究一系列取代的苯甲酸乙酯，就能够用取代基对速率的影响来阐明历程。发现象硝基那样的吸电子取代基增加水解的速率，而象甲氧基那样的斥电子取代基减低速率^[9]。这种现象的解释如下：增加羰基碳上的正电荷使得氢氧离子的加成变得容易了，而后者的密切接近就推开了乙氧基离子。

同样的，把改变溶剂介电常数或离子强度的效应与现代理论结合使用，能够有力地证明反应是在一个负离子和一个中性的、但是极性的分子之间发生。虽然酯的碱性水解的历程从以上的讨论



似乎够清楚了,但这个课题将在后面的一章中再一次加以讨论,那时将会看出某些含糊不清的情况仍然存在,并且特别是上面所提到的结果不能推广到包括酯在碱性条件下水解的所有情况.当进行研究一类化合物的一个典型反应时,这是一个普遍的结果,除非反应的类型和化合物的种类规定得很窄.

参 考 文 献

- [1] S. Golden, *J. Chem. Phys.*, **17**, 620 (1949).
- [2] S. Golden and A. M. Peiser, *ibid.*, **17**, 630 (1949).
- [3] H. Eyring, J. Walter and G. Kimball, "Quantum Chemistry", Ch. 16, John Wiley and Sons, New York (1944).
- [4] F. Foerster and P. Dolch, *Z. Elektrochem.*, **23**, 137 (1917).
- [5] H. Taube, *Record of Chemical Progress*, **17**, 25 (1956); J. O. Edwards, *J. Chem. Ed.*, **31**, 270 (1954).
- [6] J. Halperin and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3319 (1950); T. C. Hoering, *ibid.*, **80**, 3876 (1958).
- [7] B. Holmberg, *Ber.*, **45**, 2997 (1912).
- [8] M. Polanyi and A. L. Szabo, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 508 (1934).
- [9] K. Kindler, *Ann.*, **450**, 1 (1926); **452**, 90 (1927); **464**, 278 (1928).

第 二 章

反应速率的经验处理

体系的种类

一个封闭体系,有时也称为静态体系,是一个没有物质得失的体系,如在烧瓶或封闭弹中的典型的液相反应,或者发生在一个恒容反应器中的气相反应。一个开放体系,或流动体系,包含着物质的得失;在一个加热的管中或者在固体催化剂上流动气体的反应、火焰、以及与环境间有营养物和代谢产物交换的生活有机体等都可以作为实例。为了精确的速率测量和理论解释,封闭体系一般比开放体系更为方便。因此,在以后的讨论中应了解为:除非明确地指出是开放体系,否则我们总是考虑封闭体系。开放体系的理论可以从封闭体系的理论推广得到。近年来对开放体系有着日益增长的兴趣¹⁾。

一个封闭体系或开放体系,可以是均相的或是多相的,但开放体系通常是多相的,并且在反应区中可以有浓度梯度,这样就使得这种反应与典型的均相反应十分不同。多相的封闭体系在表面催化的研究中具有特殊的意义,但由于均相封闭体系对化学动力学理论有其更为基础的价值,它们将作为本书的主要课题。

因为温度可以作为一个独立变数,所以恒温体系是非常重要的。然而,非恒温的或近于绝热的体系在象火焰和爆炸这样的反应热不能足够快地传导出去的快速放热反应的研究中,有时也是有意义的。

1) 见第十一章。

反应速率的定义

反应速率通常定义为：反应中所包含的一个物质的浓度的变化率，并且根据该物质是反应物还是产物而附上一个减号或加号。在一个具有化学计量方程为



的一般反应中，速率可以表示为

$$-d[A]/dt, -d[B]/dt, +d[G]/dt \text{ 或 } +d[H]/dt$$

这里 t 是时间，括号表示浓度。附加的符号是为了使速率成为正值。使用微商是因为随着时间的前进速率几乎一定是改变的。在定义中采用了浓度而没有采用物质的量，是为了使速率成为一个强度性质，就是说与体系的大小无关。

在表述反应速率的数值时，不仅时间与浓度的单位必须给出，而且涉及其浓度的那个特定物质也必须说明，因为对于不同的反应物或产物来说，反应所用去或产生的克分子数可以不同。举例来说，在反应



中，因为每一克分子氧要与两克分子氢反应，所以

$$-d[H_2]/dt = -2d[O_2]/dt$$

对上述的一般反应，很容易看出

$$\frac{1}{a} \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(-\frac{d[B]}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{d[G]}{dt} \right) = \frac{1}{h} \left(\frac{d[H]}{dt} \right)$$

用当量浓度而不用克分子浓度来定义速率，在联系不同的微商速率表达式中就能够避免这些整数的换算因子。如果 x 是在时间 t 内已经反应了的每升中的当量数，那么 dx/dt 就是一个方便的速率表达式。当量的定义必须明确地规定，象 x 这样的变数可以称为反应变数¹⁾。

除浓度以外，还可以用其他的变数来定义速率，例如气体反应中的压力或者外消旋、转位和变旋光反应中的旋光度等。这些变

1) "Umsatzvariabel" of A. Skrabal, "Homogene Katalyse", Leipzig, 1938, S. 100. (1938).

数总是和一个或几个浓度有关,通常是线性关系,因而为了这个目的,可以象浓度一样来处理。下一章中给出这些关系的详细讨论。

浓度对反应速率的影响——经验的速率表达式

在固定温度下,反应速率是体系中某几个或所有各种组分的浓度的函数,但通常仅是反应物的浓度函数。如果一个产物的浓度影响速率,这种效应或称为自阻化作用或称为自催化作用。如果一个既不是反应物也不是产物的物质影响了速率,就根据影响的性质而把它叫做阻化剂、阻滞剂、敏化剂或催化剂。速率与浓度间的函数关系称为速率表达式。一般来说,对于一个给定的反应仅仅知道其化学计量方程是不能预言速率表达式的。虽然氢与碘和溴的反应遵循相似的化学计量方程,但它们的速率表达式却有着十分不同的形式:

$$\text{对 } \text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI} \quad \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$\text{对 } \text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr} \quad \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

这种显著的差异是由于第一章中所提到的两个反应的不同历程,速率表达式是所假设历程的主要证据。

反应的级数和分子数

具有浓度幂乘积形式的速率表达式,如

$$-dc_1/dt = kc_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3}$$

与上面对氢-溴反应所给出的那种比较复杂类型的表达式相比较,在数学上是容易处理的。对速率表达式的这种限定形式,而且仅仅对这种形式,我们定义一个反应级数 n 的概念,即所有浓度指数的总和

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots$$

同样每个个别指数就称为相应于各该组分的级数。例如氢-碘反应是一个二级反应,而分别对于每一个反应物来说,级数都是一。

对氢-溴反应,级数的概念不能应用,因为它的速率表达式不具有这种概念所要求的限定形式。

一个给定反应如果处于这样的条件,即在“一次实验”(“run”)中浓度因子中的一个或几个保持恒定或接近恒定,那么这些因子就可以归并到常数 k 中去。在这种情况下,我们说这个反应是准 n 级的或动力学 n 级的(kinetically of n th order);这里的 n 是指那些在一次实验中起变化的浓度因子的指数的总和。对催化剂浓度在一次实验中保持恒定,或者如果有缓冲作用而保持某个浓度(例如氢离子浓度)接近恒定,以及如果一个反应物比另一个大大地过量因而在一次实验中前者的浓度仅有很小百分数的变化等都是这种情况。以蔗糖的强酸催化转化¹⁾为例,速率可从下式给出

$$-d[S]/dt = k[S][H_2O][H^+]$$

式中 S 代表蔗糖。反应是三级的。然而,因为 H^+ 是催化剂,并且其浓度在一次实验中保持恒定,同时当水是溶剂时, $[H_2O]$ 基本上也是恒定,所以这个反应是准一级的。如果使用某个惰性溶剂,而水仅仅作为一个反应物存在,那么这个反应就成为准二级的。

指数通常是简单的正整数,但有时也可以是分数或者甚至是负数,要根据反应的复杂性而定。当反应级数为一、二或三时,可能和较早的文献中的单分子、双分子或三分子的术语相混淆。这些术语,在反应分子数的一些例子中,是用来指明在一个简单碰撞反应过程中所包括的分子数目。分子数是一个理论的概念,而级数是经验的。一般它们在数值上不同。然而,如后面要说明的那样,一个双分子反应通常是二级的,三分子反应是三级的,但是这些说法反过来讲就不是常常正确的。

k 称为速率常数,或比反应速率。从方程可看出,它的因次为
[浓度]¹⁻ⁿ [时间]⁻¹

1) 此反应是有历史意义的,因为它被认为是第一个用动力学研究过的反应。见本章末的参考文献[1]。