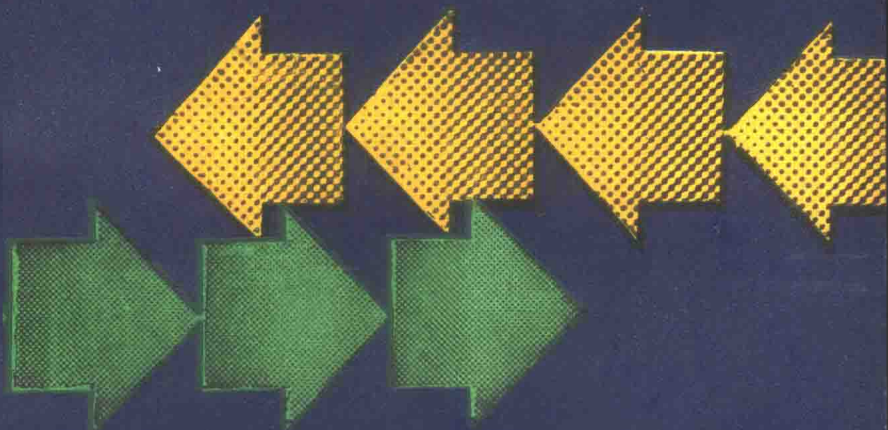


宋世谟 香雅正 编

化学 反应 速率 理论



高等教育出版社

高等学校教学参考书

化学反应速率理论

宋世谟 香雅正 编

高等教育出版社

本书系由高等学校工科化学课程教学指导委员会物理化学课程教学指导小组组织编写的《物理化学专题丛书》之一，旨在配合教学，在基础物理化学课程的基础上，对物理化学领域中某些部分作适当加深或拓宽并反映新的发展，供高年级学生和教师教学参考。

化学反应速率理论

宋世谟 香雅正 编

*

高等教育出版社 出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 5.125 字数 120 000

1990年7月第1版 1990年7月第1次印刷

印数 0001—2 040

ISBN7-04-000358-9/O·122

定价 1.30 元

前 言

作为一本物理化学教学参考书，本书可供正在学习物理化学或化学动力学的大学高年级学生学习，或供教师教学参考。一般的物理化学教材限于篇幅，不可能对反应速率理论作详细的介绍。但是有关这方面的知识，是对于物理化学基本理论的加深和加宽，而且其中包括了许多重要的基本概念和某些科学思维方法，这对于进一步打好物理化学基础是有益的。为了使正在学习物理化学课程的学生容易接受，本书力求由浅入深、循序渐进。按照这一原则，本书首先介绍必不可少的预备知识——气体分子运动论，但又与统计物理学有所区别，这些知识的介绍尽量与反应速率理论的需要相适应，以便使后面的论证更加严谨，收到较好的效果。

在碰撞理论和过渡状态理论的推导中，本书兼顾了几种不同的方法，目的是想通过不同的推导，使读者学到不同的基本概念和受到不同的科学方法的训练。同时，为了启发思维，在论证中也包含了作者的一些看法和体会。因水平所限，不妥或错误恐在所难免，欢迎读者赐教。

本书稿承大连工学院张报安教授详细审阅，提出了宝贵意见，在此致以由衷的谢意。

宋世谟 香雅正 1986年3月

目 录

引言	1
反应速率理论发展简史与现状	1
反应速率理论的内容	3
第一章 气体分子运动论	5
§ 1-1 气体分子运动速率的分布函数	5
§ 1-2 气体压力公式	8
1. 一个分子碰撞器壁一次的动量变化	8
2. 气体分子对壁面的压力	9
§ 1-3 气体分子对壁面的碰撞数	12
1. 分子运动速度的空间表示	12
2. 气体分子对壁面的碰撞数	13
§ 1-4 Maxwell 速度分布定律	14
1. 速度分布函数	14
2. 速度分布函数的推导	16
3. 速率的分布	20
4. 平动能的分布	22
5. 二维速率分布和能量分布	23
6. Maxwell 分布的应用示例	24
§ 1-5 气体分子间的碰撞	27
1. 异类分子 A 与 B 间的碰撞	27
2. 同类分子间的碰撞	29
3. 系统中分子的碰撞频率	30
4. 平均自由程	31
§ 1-6 碰撞分子对的平均相对速率	32
1. 相对运动速率	32
2. 质心运动和相对质心的运动	32

3. 相对速率的分布	33
4. 平均相对速率	36
第二章 双分子反应的碰撞理论	38
(一) 简单碰撞理论	38
§ 2-1 有效碰撞数	38
1. 由碰撞角推导	38
2. 由二维能量分布推导	42
§ 2-2 双分子反应速率	48
§ 2-3 影响有效碰撞的其它因素	52
1. 方位因素	52
2. 能量传递的速率因素	53
3. 屏蔽作用	54
4. 对双分子缔合反应的限制	54
(二) 修正的碰撞理论	54
§ 2-4 真实气体分子的碰撞	55
1. Lennard-Jones 6-12 势能曲线	55
2. 碰撞角与冲击参数	57
3. 碰撞截面与反应截面	59
4. 反应截面与相对动能的关系	62
§ 2-5 交叉分子束	63
1. 交叉分子束实验	63
2. 元反应的研究	65
§ 2-6 反应截面与速率常数	68
1. 散射角	68
2. 微分反应截面与总(积分)反应截面	70
3. $k(u_r)$ 与反应截面	71
4. $k(T)$ 与反应截面	72
5. 碰撞理论的速率常数公式的另一种推导	72
6. 各种相对平动能的分子对速率常数的贡献	74
7. Arrhenius 活化能的物理意义	75

(三) 溶液中扩散控制的反应	77
§ 2-7 溶液中扩散控制的反应	77
第三章 过渡状态理论	82
§ 3-1 势能面	83
§ 3-2 势能面上的模拟运动	88
1. 代表点的模拟运动	89
2. 代表点在势能面上的模拟运动	94
§ 3-3 过渡状态理论	99
1. 基本假设	99
2. 分子的配分函数与平衡常数	100
3. 反应速率常数的推导	102
4. 穿透系数	106
§ 3-4 Eyring 公式在气相反应中的应用	107
1. 二硬球分子的反应	107
2. 由分子的配分函数估算指前因子	107
3. P 因子的估算	110
4. 指前因子与温度的函数关系	111
§ 3-5 基元反应速率常数的热力学处理	111
1. 引入热力学	111
2. 活化焓	113
3. 活化熵	114
4. 几个速率常数计算式的比较	115
5. 比较气相反应的 E_a 、 E_0 、 E_∞ 及 $\Delta H^\ddagger$	115
6. 过渡状态理论的进展	117
§ 3-6 Eyring 公式对溶液中反应的应用	118
1. 压力的影响	118
2. 溶剂的影响	121
§ 3-7 同位素效应	122
§ 3-8 反应速率常数的理论计算	125
第四章 单分子反应和三分子反应	128

§ 4-1	单分子反应的 Lindemann 理论	129
§ 4-2	Hinshelwood 对活化速率的讨论	133
§ 4-3	RRK 理论对离解速率的讨论	140
§ 4-4	三分子反应	146
附录 I	关于 $d\dot{x}_A d\dot{y}_A d\dot{z}_A d\dot{x}_B d\dot{y}_B d\dot{z}_B =$ $u^2 \sin\theta du, d\theta d\varphi d\dot{X} d\dot{Y} d\dot{Z}$ 的证明	150
附录 II	硬球分子有效碰撞数公式(2.4)的积分	151
附录 III	式(3.7)的推导	152
参考读物		154

引 言

反应速率理论发展简史与现状

化学动力学作为一门科学,可以说是从1850年L.F.Wilhelmy定量地研究水溶液中用酸催化蔗糖转化反应以后才逐步形成的。至于反应速率理论的萌芽,可认为是在研究温度对反应速率影响的基础上出现的。1884年J.H.van't Hoff根据化学平衡的等容方程 $d \ln K/dT = Q_v/RT^2$ 和平衡常数 K 与正、逆向反应速率常数 k_1, k_{-1} 的关系,得出关系式

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{a}{RT^2} + b$$

式中 a 和 b 为常数。

1889年S.Arrhenius为说明实验事实而假设 $b=0$,从而提出了著名的Arrhenius方程:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

他称式中 E_a 为活化热(活化能),指前因子 A 是一个与温度无关的常数。他设想在一般的反应物分子中,有很小一部分分子吸收了活化热,因而变成“活化分子”。他认为真正参加反应的就是这些微量的活化分子。活化分子占分子总数的分数与式中指数项有关,所以活化热减小或温度升高都会显著地加快反应速率。

W.C.M.Lewis在前人基础上,接受了活化分子的概念,认为要发生反应首先必须经过分子间足够能量的碰撞。1918年他在研究碘化氢的合成与分解反应时,实验测定了Arrhenius方程的指前因子 A ,并从理论上计算了反应分子碰撞数,发现理论与实验非常符合,因而第一次对指前因子作出了定量的解释。于是逐步

形成了反应速率的简单碰撞理论。

碰撞理论提出后一度得到广泛的应用,但是理论算出的指前因子常比实验结果大好几个数量级。所以又在碰撞理论公式中乘入一个校正因子以包括理论假设所造成的误差。

到了30年代,在量子力学和统计力学理论的基础上又发展了反应速率的过渡状态理论。过渡状态理论是在简单碰撞理论提出以后发展起来的,它认为反应物分子进行有效碰撞后先形成过渡状态分子,然后再分解为产物。过程可在势能面图上模拟。1931年 H.Eyring 和 M.Polanyi 用量子力学的 London 公式计算出 $H+H_2$ 系统的势能面,1935年 Eyring 用统计力学得出了过渡状态理论的一般公式。

到了60年代,量子化学有了发展以及出现了各种现代实验技术(如分子束、近代光谱、激光技术以及电子计算机),人们有可能去深入研究真正处于某确定量子状态的粒子(分子、原子、离子或自由基)间的单次碰撞,即元过程。而引起反应的元过程称为“基元化学物理反应”(本书简称为元反应)。于是分子反应动力学(molecular reaction dynamics)开始发展。

过渡状态理论与碰撞理论并不矛盾,在发展过程中它们相互补充和修正。而过渡状态理论对硬球分子碰撞的处理结果与简单碰撞理论的结论基本一致,似乎可把简单碰撞理论看成是过渡状态理论处理中的一个特例。所以,30年代以后碰撞理论一度无声无息。到了分子反应动力学出现之后,由于研究分子散射的需要,碰撞理论再度兴起,成为研究分子反应动力学的基础,但这已不再是简单的硬球分子碰撞理论,而是改正了的真实分子的碰撞理论。

双分子反应碰撞理论难以说明单分子反应活化能的来源。此问题在本世纪20年代曾进行过激烈的争论,促进了认识的不断发展。1922年 F.A.Lindemann 提出的单分子反应的时滞理论,

后来得到普遍接受,成为单分子反应近代理论的基础。从硬球分子模型到考虑分子内部的运动,理论在不断修正。50年代以后,与统计理论、量子理论及过渡状态理论相结合,发展为单分子反应的RRKM理论。

反应速率理论的内容

反应物分子不经过中间反应步骤,直接一步生成产物的反应称为基元反应。常见的反应几乎都是由若干个基元反应组成的总反应。从化学动力学发展的历史来看,人们最初研究的就是总反应。经过一段时间以后,人们为了从理论上搞清楚影响总反应的内在因素,于是深入到下一层次,即基元反应的层次,研究基元反应是怎样从分子碰撞开始发生反应的。

进一步的研究,人们发现基元反应仍不能算作深入到分子水平。因为基元反应中每个分子的能态、碰撞方位等都可以是多种多样的,所以基元反应的速率是大量不同量子能态、不同方位的分子反应的统计平均值。其速率常数 k 属于宏观物理量。60年代以后出现的分子反应动力学才真正算作进入了动力学研究的分子水平。这时人们可利用分子束、激光等现代实验技术,有目的地选定反应物分子的能态和碰撞角度,来完成特定分子状态的反应。

我们在这里讨论反应速率理论,主要就是讨论基元反应这一层次的理论。具体说就是简单碰撞理论、过渡状态理论和单分子及三分子反应理论。当然也要通过修正的碰撞理论适当地介绍分子反应动力学。本书的重点是介绍基本概念和基本知识。只要想到一切化学反应都是由一个到若干个基元反应组成的,那末较深入地了解基元反应这一层次本身的详细机理(而不是研究基元反应的组合),掌握影响基元反应的各种因素,这对于学习化学动力学的重要意义来说就是显而易见的了。

碰撞理论和过渡状态理论的共同假设,就是反应物分子的平

衡分布并不因反应过程中高能分子的消耗而受到破坏。也就是假定由于分子间频繁的碰撞,使得反应中消失的高能分子能够立即得到补充。同时这两种理论连同分子反应动力学,都以分子间碰撞为前提,因此气体分子运动论是它们共同的必不可少的基础,故本书对它进行详细的和必要的讨论。至于所需的统计热力学知识,则认为读者已从物理化学学习中打下了必要的基础。

第一章 气体分子运动论

化学反应是由分子碰撞引起的,在深入研究化学反应速率理论之前需要了解分子运动的状况。

物质在不停地运动着,物质可以无限分割。宏观物质分割的下一层次是分子,就是说宏观物质是由大量的分子(或原子)组成的。所谓大量,即数量级约为 10^{19} — 10^{27} ,例如众所周知1 mol 氢气含有 6.022×10^{23} 个氢分子。分子不停地运动,其剧烈程度与所组成系统的温度有关,所以这种运动称为热运动。一般来说分子之间还有相互作用力。

个别分子的质量、运动速度和能量等物理性质属于微观性质,而系统的宏观性质是大量运动分子的集体表现。联系微观性质与宏观性质的桥梁是统计物理学,它的第一部分是气体分子运动论。下面就介绍这方面的基本知识(因篇幅所限,本章略去了本属于气体分子运动论的气体输运性质)。

§ 1-1 气体分子运动速率的分布函数

气体分子运动论有三个基本假设:

(1) 气体是由大量的质量为 m 、不停地作无序运动的粒子(分子或原子)组成的。

(2) 粒子直径比粒子间平均距离小得多,以致粒子的大小可以忽略不计。

(3) 粒子间只有弹性碰撞而无其它相互作用。弹性碰撞是指碰撞粒子对(或简称粒子对)的总平动能及总动量在碰撞前后不发生变化,不转化为粒子内部运动的能量。

以上的假设相当于认为讨论对象是理想气体(系统中分子间

无作用力、分子本身不占体积)。这种只考虑自由平动的理论称为气体分子运动论(kinetic theory of gases),而考虑粒子间全部相互作用的理论则为动力学理论(dynamic theory)。

气体分子热运动的一个基本特点是完全无序。所谓完全无序就是:

(1) 运动方向无序: 在无外场作用时, 气体分子可以向任一方向运动, 在大量气体分子中, 同时存在着向任一方向运动的分子。对于无外场作用理想气体平衡系统, 温度、压力一定时, 分子向任一方向运动的几率都相等。

(2) 运动速率无序: 各个气体分子的运动速率互不相同, 有的快, 有的慢。分子的运动速率可以变动于零到无限大之间, 但是速率太大或太小的分子数目都很少, 而以中等速率运动的分子数目居多。即运动速率不同的分子, 其数目是不同的。

为了表示某种速率的分子数占总分子数的几分之几(分子分数), 可以对各不同速率取相同的微小速率区间, 看其中所占有的分子分数为若干, 见图 1.1。若某速率附近的速率区间内占有的分子分数多, 则说明运动速率在该速率附近的分子数目多。在图 1.1 中, 以速率 u 为横坐标, 以分布函数 $f(u)$ 为纵坐标。这时要表示运动速率在 u 到 $u + du$ 区间的分子数 $dN(u)$ 占分子总数 N 的分数 $dN(u)/N$, 则可用 du 所截取的曲线下的面积 $f(u)du$ 来表示。即

$$\frac{dN(u)}{N} = f(u)du \quad (1.1)$$

故

$$f(u) = \frac{dN(u)}{N} \cdot \frac{1}{du} \quad (1.2)$$

由上式可以看出, $f(u)$ 的物理意义是运动速率在 u 附近的无限小速率区间内, 折合每单位速率区间所占有的分子分数。

对于分子数目一定的系统, $f(u)$ 越大, 则表示在速率 u 附近, 每单位速率区间内的分子数目越多。因此, $f(u)$ 称为分子运动速率的密度分布函数, 或简称分布函数, 它表示分子按不同速率分布的密集情况。由图可知, $f(u)$ 为速率 u 的函数, 中等速率的分子分布较密集, 速率越大或速率越小则分布较稀疏。至于 $f(u)$ 与 u 的具体函数关系以后还要仔细讨论。

$f(u)$ 还表示一个分子的速率出现在 u 附近无限小速率区间内每单位速率区间的几率, 所以又可称为几率密度。

显然, 按照上述定义, 在整个速率范围内积分, 其分子分数或几率必为 1, 即

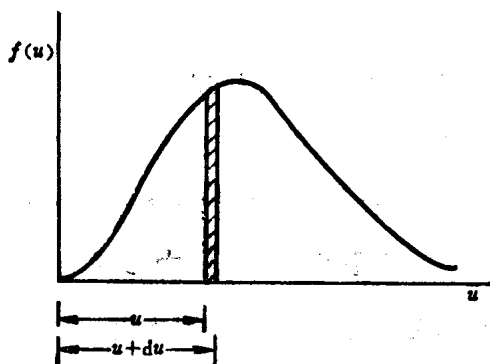


图 1.1 分布函数 $f(u)$ 与速率区间 du 内的分子分数

$$\int_0^{\infty} f(u) du = \int_0^{\infty} \frac{dN(u)}{N} = 1 \quad (1.3)$$

也就是图 1.1 曲线下面积等于 1, 这叫做分布函数的归一化。

有了分布函数 $f(u)$ 就可以计算平均值。例如, 平均速率

$$\langle u \rangle = \frac{\int_0^{\infty} u dN(u)}{\int_0^{\infty} dN(u)} = \int_0^{\infty} u \frac{dN(u)}{N}$$

$$= \int_0^{\infty} u f(u) du \quad (1.4)$$

若沿 x 轴方向的分速度为 $\dot{x} = dx/dt$, 则同理可得

$$\frac{dN(\dot{x})}{N} = f(\dot{x}) d\dot{x}$$

$f(\dot{x})$ 为 $\dot{x}$ 的分布函数。因而 $\dot{x}^2$ 的平均值

$$\begin{aligned} \langle \dot{x}^2 \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \dot{x}^2 dN(\dot{x})}{\int_{-\infty}^{\infty} dN(\dot{x})} = \int_{-\infty}^{\infty} \dot{x}^2 \frac{dN(\dot{x})}{N} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \dot{x}^2 f(\dot{x}) d\dot{x} \end{aligned} \quad (1.5a)$$

或

$$\langle \dot{x}^2 \rangle = 2 \int_0^{\infty} \dot{x}^2 f(\dot{x}) d\dot{x} \quad (1.5b)$$

注意, 式(1.4)、(1.5a)的积分限不同; 速率只有大小, 所以速率最小为零; 而分速度不仅有大小还有方向, 所以最小为负无限大。

§ 1-2 气体压力公式

1. 一个分子碰撞器壁一次的动量变化

如图1.2, 一个质量为 m 、速度为 $\mathbf{u}$ 的分子与微小的平面(面元) dA 相碰撞, 若取垂直于平面 dA 的轴为 z 轴, 则 x 轴与 y 轴落在该平面上。碰撞前后, 垂直于平面方向的速度分量 $\dot{z}$ 只改变符号而不改变大小。平行于平面方向的速度分量 $\dot{x}$ 和 $\dot{y}$ 则方向和大小均不变。因此, 碰撞平面前后,

$$\left(\begin{array}{l} \text{一个分子碰壁一} \\ \text{次的动量变化} \end{array} \right) = m\dot{z} - (-m\dot{z}) = 2m\dot{z}$$

这就是说, 从任一方向碰撞壁面的分子, 只要它们在垂直于壁面方向的速度分量相同, 则它们在碰撞前后的动量变化就相同, 与平行于壁面方向的速度分量无关。

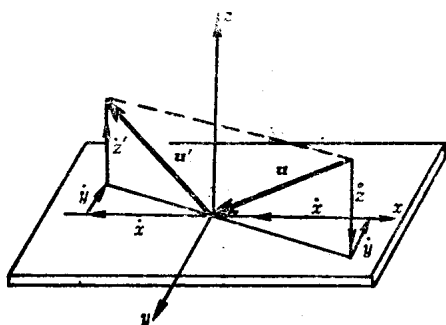


图 1.2 分子碰撞平面前后的速度变化

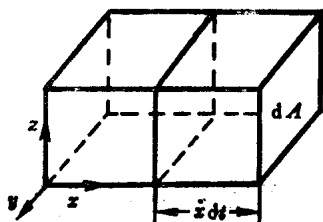


图 1.3 气体分子对平面元 dA 的压力

2. 气体分子对壁面的压力

每个分子碰撞容器的壁面都会引起动量变化，而单位时间内动量的变化就是力。容器中有大量分子碰撞壁面，这些分子在单位时间、单位壁面上的动量变化，就是气体分子施加于壁面的压力。

在壁面上任取一个微小的面积元 dA ，只要它足够小，就可以视为平面。因为气体分子向任一方向运动的几率均等，所以选取坐标的方向不会影响讨论结果。现在选取垂直于面元 dA 的方向为 x 轴，如图1.3，则从任一方向碰撞 dA 的分子，只有 x 方向上的动量分量 $m\dot{x}$ 在碰壁前后有变化。碰壁分子在 x 方向上有各自不同的速度，现在先考虑其分速度在速度区间 $\dot{x}-\dot{x}+d\dot{x}$ 的分子在 dt 时间内的碰壁情况。如图所示，在 dt 时间内，只有距 dA 面小于 $\dot{x}dt$ 的分子才可能碰到 dA 面上即在 dt 时间内，只有相当于在柱形体积 $\dot{x}dt \cdot dA$ 中那么多的分子有可能碰 dA 面。因此

$$\begin{aligned}
 & \left(\begin{array}{l} \text{速度区间在} \\ \dot{x}-\dot{x}+d\dot{x} \text{ 的分子} \end{array} \right) \\
 & \text{碰壁引起的动量变化} \\
 & = \left(\begin{array}{l} \text{每次碰壁引起 } x \\ \text{方向的动量变化} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{速度区间在 } \dot{x}-\dot{x}+d\dot{x} \\ \text{的分子碰壁次数} \end{array} \right)
 \end{aligned}$$