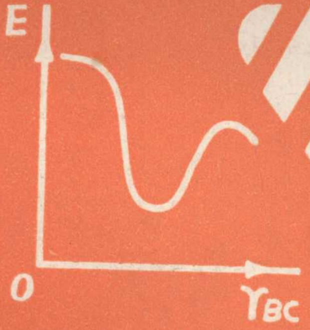
化学动力学基础理论

李宗孝 崔兆科
张三敖 秦 蓓 编



陕西人民教育出版社

化学动力学基础理论

李 宗 孝　主 编

崔兆科　张三敖　秦 蓓　辛爱筱　编

陕西人民教育出版社出版

(西安长安路南段376号)

陕西新华书店发行　凤翔印刷厂印刷

787×1092毫米 32 开本　10 印张　224 千字

1991年 3 月第 1 版　1991年 3 月第 1 次印刷

印数：1—1,000

ISBN 7—5419—2367—2/G·2073

定 价：3.80元

内 容 介 绍

本书为高等学校化学专业选修课而作。同时又可用作化学专业物理化学及结构化学的参考教材。内容包括：线性代数与群论基础、量子力学基础、统计热力学基础、反应速度理论、复杂反应其机理研究和光化动力学共六章。每章各有特色、简难结合，深度适中。特别注意弥补化学专业学生数学基础薄弱的缺陷，专门编写了行列式、矩阵、群论，以10种矩阵和常见群为基础对群的基本理论作了介绍；第二章以薛定谔方程为主线，对算符、平移运动以及简谐振动进行了讨论，是对结构化学的补充和提高；第三章介绍了玻尔兹曼统计，对因此而引出的一系列理论详尽地开展了论讨，并引深到化学领域；第四章着重介绍了碰撞理论和过渡态理论，并以严格地数学推导取代半定量的理论介绍；第五章对平行、连串、可逆、链锁反应的机理进行了讨论，最后一章介绍了光化反应。全书的主线始终贯穿于严格地数学处理取代定性介绍，尽量使基本理论公式严格化、定量化、以提高学生的数理水平和学习兴趣。

前　言

化学动力学是物理化学的重要分支，它的任务是研究化学反应速度和化学反应机理，在生产实践中和科学理论上，除了对化学、化工领域有重要意义外，对许多诸如生物学、轻工和食品等学科和生产技术也有重大影响。近年来，化学动力学在理论研究和实验技术方面都获得了较大进展，是当前十分活跃的学科之一。但是，这方面的书籍出版较少，为满足读者的需要，我们编写了这本《化学动力学基础理论》。

本书取材新颖，写法独特、概括起来分为三个层次：第一层，主要介绍了矩阵和群论的基本概念，这是进入化学新兴领域必备之工具；第二层，主要阐述了量子力学与统计热力学的基础知识，它是由经典动力学到更深层次的桥梁；在完成以上学习的基础上，利用配分函数之钥匙，重点讨论了过渡态理论、碰撞理论、同位素效应及其复杂反应动力学。写法上力争深入浅出简明易懂、对读者不会产生太大困难。

本书可作大学化学系学生的选修课教材，也可用于物理化学、结构化学的教学参考。

该书能够出版、感谢孙作民教授的指导及审稿；感谢出版社同志的辛勤劳动；感谢各部门的合作；感谢我的学生们的批评与建议。

限于编者水平，书中缺点和错误之处，请读者批评指正。

编者　　1990年12月

目　　录

第一章　线性代数与群论基础

§1.1行列式简介

线性代数方程组

多元一次方程组是许多实际问题中常遇到的一种数学模型。例如，二元和三元线性方程组的一般形式为

$$\begin{cases} a_1x+b_1y=c_1 \\ a_2x+b_2y=c_2 \end{cases} \qquad (1)$$

及

$$\begin{cases} a_1x+b_1y+c_1z=d_1 \\ a_2x+b_2y+c_2z=d_2 \\ a_3x+b_3y+c_3z=d_3 \end{cases} \qquad (2)$$

我们把满足有关方程组的未知量的值，称为相应方程组的解。消去法是解线性方程组的一种基本方法，今以（1）式为例，回顾一下消去法的步骤。

$$\begin{cases} a_1x+b_1y=c_1 & (3) \\ a_2x+b_2y=c_2 & (4) \end{cases}$$

为了消去方程中的未知量y，可用b_2乘（3）式两端，用b_1乘（4）式两端，结果为：

$$b_2a_1x+b_1b_2y=b_2c_1 \qquad (5)$$

$$a_2b_1x+b_1b_2y=b_1c_2 \qquad (6)$$

（5）式减（6）式得：

$$(a_1b_2-a_2b_1)x=b_2c_1-b_1c_2$$

于是，若$a_1b_2-a_2b_1\neq 0$，便可解出x

$$x=(c_1b_2-c_2b_1)/(a_1b_2-a_2b_1) \qquad (7)$$

同理，若要解得y，可用a_2和a_1分别乘（3）与（4）式而得到，

$$y=(a_1c_2-a_2c_1)/(a_1b_2-a_2b_1) \qquad (8)$$

要想求得x与y，必得知方程组的系数和右端各项的运算，这种运算有一明显规律可循 。例如分母（$a_1b_2-a_2b_1$）是由a_1、a_2、b_1、b_2交叉相乘然后相减得到的。记为：

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} \qquad (9)$$

来表示这种运算，并称为二阶行列式。其中a_1、a_2和b_1、b_2分别称为该行列式的第一、第二列；而a_1、b_1和a_2、b_2分别称为行列式的第一、第二行。a、b称为行列式中的元素。

下面将按二阶行列式的记号，求解公式（7）、（8）的分子，便可以分别用行列式表示如下：

$$\begin{vmatrix} c_1 & b_1 \\ c_2 & b_2 \end{vmatrix}=c_1b_2-c_2b_1$$

$$\begin{vmatrix} a_1 & c_1 \\ a_2 & c_2 \end{vmatrix}=a_1c_2-a_2c_1$$

于是，使用行列式的记号，方程组（1）的解为：

$$x=\frac{\begin{vmatrix} c_1 & b_1 \\ c_2 & b_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}} \qquad y=\frac{\begin{vmatrix} a_1 & c_1 \\ a_2 & c_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}} \qquad (10)$$

例如，试利用（10）式解方程组

$$\begin{cases}2x+3y=9\\ x+7y=-4\end{cases}$$

解： $\begin{vmatrix}a_1 & b_1\\ a_2 & b_2\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}2 & 3\\ 1 & 7\end{vmatrix}=2\times7-3\times1=11$

$$\begin{vmatrix}a_1 & c_1\\ a_2 & c_2\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}2 & 9\\ 1 & -4\end{vmatrix}=-8-9=-17$$

$$\begin{vmatrix}c_1 & b_1\\ c_2 & b_2\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}9 & 3\\ -4 & 7\end{vmatrix}=63+12=75$$

代入公式（10），便得到了解，

$x=75/11$，　　　　$y=-17/11$

现在让我们以方程组（2）为例来考察三阶行列式。

$$\begin{cases}a_1x+b_1y+c_1z=d_1\\ a_2x+b_2y+c_2z=d_2\\ a_3x+b_3y+c_3z=d_3\end{cases}\quad(2)$$

为了从前两个方程中解出y与z，先将方程组改写为：

$$\begin{aligned}b_1y+c_1z&=d_1-a_1x\\ b_2y+c_2z&=d_2-a_2x\end{aligned}\quad(11)$$

据公式（10），可解出y和z

$$y=\frac{\begin{vmatrix}d_1-a_1x & c_1\\ d_2-a_2x & c_2\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}b_1 & c_1\\ b_2 & c_2\end{vmatrix}}\qquad z=\frac{\begin{vmatrix}b_1 & d_1-a_1x\\ b_2 & d_2-a_2x\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}b_1 & c_1\\ b_2 & c_2\end{vmatrix}}\quad(12)$$

代入（2）式末一方程得：

$$a_3\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix}x+b_3\begin{vmatrix} d_1-a_1x & c_1 \\ d_2-a_2x & c_2 \end{vmatrix}+c_3\begin{vmatrix} b_1 & d_1-a_1x \\ b_2 & d_2-a_2x \end{vmatrix}$$

$$=d_3\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix} \qquad (13)$$

其中

$$\begin{vmatrix} d_1-a_1x & c_1 \\ d_2-a_2x & c_2 \end{vmatrix}=(d_1-a_1x)c_2-(d_2-a_2x)c_1$$

$$=\begin{vmatrix} d_1 & c_1 \\ d_2 & c_2 \end{vmatrix}-\begin{vmatrix} a_1 & c_1 \\ a_2 & c_2 \end{vmatrix}x$$

$$\begin{vmatrix} b_1 & d_1-a_1x \\ b_2 & d_2-a_2x \end{vmatrix}=b_1(d_2-a_2x)-b_2(d_1-a_1x)$$

$$=\begin{vmatrix} b_1 & d_1 \\ b_2 & d_2 \end{vmatrix}+\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}x$$

所以，代入（7）式得到

$$\left[a_1\begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix}-a_2\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix}+a_3\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix}\right]x$$

$$=\left[d_1\begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix}-d\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix}+d_3\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix}\right] \qquad (14)$$

同理可得：

$$\left[a_1\begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix}-a_2\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix}+a_3\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix}\right]y$$

$$=\left[a_1\begin{vmatrix} d_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix}-a\begin{vmatrix} d_1 & c_1 \\ d_3 & c_3 \end{vmatrix}+a_3\begin{vmatrix} d_1 & c_1 \\ d_2 & c_2 \end{vmatrix}\right. \qquad (15)$$

$$\left[a_1\begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix}-a_2\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix}+a_3\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix}\right]$$

$$=\left[a_1\begin{vmatrix}b_2 & d_2\\ b_3 & d_3\end{vmatrix}-a_2\begin{vmatrix}b_1 & d_1\\ b_3 & d_3\end{vmatrix}+a_3\begin{vmatrix}b_1 & d_1\\ b_2 & d_2\end{vmatrix}\right] \qquad (16)$$

因此，若用记号$\begin{vmatrix}a_1 & b_1 & c_1\\ a_2 & b_2 & c_2\\ a_3 & b_3 & c_3\end{vmatrix}$来表示上三式左端 x、y 、z 的系数（它们是相同的），即令

$$\begin{vmatrix}a_1 & b_1 & c_1\\ a_2 & b_2 & c_2\\ a_3 & b_3 & c_3\end{vmatrix}\equiv a_1\begin{vmatrix}b_2 & c_2\\ b_3 & c_3\end{vmatrix}-a_2\begin{vmatrix}b_1 & c_1\\ b & c_3\end{vmatrix}+a_3\begin{vmatrix}b_1 & c_1\\ b_2 & c_2\end{vmatrix}=\triangle \quad (17)$$

那么，分别把a_i，b_i和c_i换成d_i，方程（14）、（15）、（16）的右端可以分别表示为

$$d_1\begin{vmatrix}b_2 & c_2\\ b_3 & c_3\end{vmatrix}-d_2\begin{vmatrix}b_1 & c_1\\ b_3 & c_3\end{vmatrix}+d_3\begin{vmatrix}b_1 & c_1\\ b_2 & c_2\end{vmatrix}$$

$$\equiv\begin{vmatrix}d_1 & b_1 & c_1\\ d_2 & b_2 & c_2\\ d_3 & b_3 & c_3\end{vmatrix}=\triangle_1 \qquad (18)$$

$$a_1\begin{vmatrix}d_2 & c_2\\ d_3 & c_3\end{vmatrix}-a_2\begin{vmatrix}d_1 & c_1\\ d_3 & c_3\end{vmatrix}+a_3\begin{vmatrix}d_1 & c_1\\ d_2 & c_2\end{vmatrix}$$

$$\equiv\begin{vmatrix}a_1 & d_1 & c_1\\ a_2 & d_2 & c_2\\ a_3 & d_3 & c_3\end{vmatrix}=\triangle_2 \qquad (19)$$

$$a_1\begin{vmatrix}b_2 & d_2\\ b_3 & d_3\end{vmatrix}-a_2\begin{vmatrix}b_1 & d_1\\ b_3 & d_3\end{vmatrix}+a_3\begin{vmatrix}b_1 & d_1\\ b_2 & d_2\end{vmatrix}$$

$$\equiv\begin{vmatrix}a_1 & b_1 & d_1\\ a_2 & b_2 & d_2\\ a_3 & b_3 & d_3\end{vmatrix}=\triangle_3 \qquad (20)$$

从而方程组（2'）的解便可表示为：

$$x=\Delta_1/\Delta,\quad y=\Delta_2/\Delta,\quad z=\Delta_3/\Delta \qquad (21)$$

三阶行列式还可表示为：$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$

一般的n阶行列式，用逐次递推的方式处理如下：

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{21}\cdots\cdots a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}\cdots\cdots a_{2n} \\ & \cdots\cdots \\ a_{n1} & a_{n2}\cdots\cdots a_{nn} \end{vmatrix} = a_{11}\begin{vmatrix} a_{22}\cdots\cdots a_{2n} \\ a_{32}\cdots\cdots a_{3n} \\ \cdots\cdots \\ a_{n2}\cdots\cdots a_{nn} \end{vmatrix}$$

$$-a_{21}\begin{vmatrix} a_{21}\cdots\cdots a_{1n} \\ a_{32}\cdots\cdots a_{3} \\ \cdots\cdots \\ a_{n2}\cdots\cdots a_{nn} \end{vmatrix} + \cdots\cdots$$

$$+(-1)^{n+1}a_{n1}\begin{vmatrix} a_{12}\cdots\cdots a_{1n} \\ a_{22}\cdots\cdots a_{2n} \\ \cdots\cdots \\ a_{n-1,2}\cdots\cdots a_{n-1,n} \end{vmatrix} \qquad (22)$$

n阶行列式中有n行、n列，共有n^2个元素。元素a_{11}，a_{22}，……，ann，称为行列式的主对角元素。

§1.2行列式的特性

1.行列式的任二行（或列）交换，等于行列式的值乘以－1，但绝对值不变。

如，$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_3 \end{vmatrix} \rightleftharpoons \begin{vmatrix} b_1 & a_1 \\ b_2 & a_2 \end{vmatrix}$

根据二阶行列式定义：

$$\begin{vmatrix} b_1 & a_1 \\ b_2 & a_2 \end{vmatrix} = b_1a_2 - b_2a_1 = -(a_1b_2 - a_2b_1)$$

$$= -\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}$$

因此，两列交换后，行列式的符号改变。

现在再来考虑三阶行列式的情形。今将三阶行列式

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

中的二、三两列交换得：

$$\begin{vmatrix} a_1 & c_1 & b_1 \\ a_2 & c_2 & b_2 \\ a_3 & c_3 & b_3 \end{vmatrix} = a_1\begin{vmatrix} c_2 & b_2 \\ c_3 & b_3 \end{vmatrix} - a_2\begin{vmatrix} c_1 & b_1 \\ c_3 & b_3 \end{vmatrix} + a_3\begin{vmatrix} c_1 & b_1 \\ c_2 & b_2 \end{vmatrix}$$

$$= -a_1\begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} + a_2\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} - a_3\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix}$$

$$= -\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

由此可知，交换二、三两列后，行列式之值改号。若把一、二两列交换，则有

$$\begin{vmatrix} b_1 & a_1 & c_1 \\ b_2 & a_2 & c_2 \\ b_3 & a_3 & c_3 \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

交换一、三两列相当于先交换二、三两列，再把所得行列式中的一、二两列交换，然后再把所得行列式中的二、三两列交换，即

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} a_1 & c_1 & b_1 \\ a_2 & c_2 & b_2 \\ a_3 & c_3 & b_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_1 & a_1 & b_1 \\ c_2 & a_2 & b_2 \\ c_3 & a_3 & b_3 \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} c_1 & b_1 & a_1 \\ c_2 & b_2 & a_2 \\ c_3 & b_3 & a_3 \end{vmatrix}$$

由此可见，任何阶的行列式，交换任意两列，行列式都改号。

2.行列式的某一列（或行）的所有元素都乘上一个常数k，则等于将原行列式乘以k。换句话，行列式任一列 或 行元素都含有一个公因子，这个公因子可以提到行列式之外。

例如，对二阶行列式有

$$\begin{vmatrix} ka_1 & b_1 \\ ka_2 & b_2 \end{vmatrix} = ka_1b_2 - ka_2b_1 = k(a_1b_2 - a_2b_1)$$

$$= k\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}$$

同理，对于三阶行列式，互据定义有

$$\begin{vmatrix} ka_1 & b_1 & c_1 \\ ka_2 & b_2 & c_2 \\ ka_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = ka_1\begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} - ka_2\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} + ka_3\begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix}$$

$$= k\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

若要使行列式交换，可把公因子提到行列式之外，这时，由于交换两列，行列式改号。然后再分别交换一、二及二、三两列，行列式的符号就改过来了。如：

$$\begin{vmatrix} a_1 & kb_1 & c_1 \\ a_2 & kb_2 & c_2 \\ a_3 & kb_3 & c_3 \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} kb_1 & a_1 & c_1 \\ kb_2 & a_2 & c_2 \\ kb_3 & a_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

$$= k\begin{vmatrix} b_1 & a_1 & c_1 \\ b_2 & a_2 & c_2 \\ b_3 & a_3 & c_3 \end{vmatrix} = k\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

3.若行列式两行（或列）相等，则行列式的值等于零。

以三阶行列式为例，证明上述结论。假设$b_i/a_i=k$（常数），（$i=1$、2、3），即一、二两列元素成比例。于是，$b_i=ka_i$，$i=1$，2，3。从而有

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 & ka_1 & c_1 \\ a_2 & ka_2 & c_2 \\ a_3 & ka_3 & c_3 \end{vmatrix} = k\begin{vmatrix} a_1 & a_1 & c_1 \\ a_2 & a_2 & c_2 \\ a_3 & a_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

将末一行列式的一、二两列交换，可知

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_1 & c_1 \\ a_2 & a_2 & c_2 \\ a_3 & a_3 & c_3 \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} a_1 & a_1 & c_1 \\ a_2 & a_2 & c_2 \\ a_3 & a_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

所以

$$2\begin{vmatrix} a_1 & a_1 & c_1 \\ a_2 & a_2 & c_2 \\ a_3 & a_3 & c_3 \end{vmatrix} = 0$$

因此必有