

物理化学教学参考书

化学动力学基础

李大珍 编

北京师范大学出版社

前 言

自从1983年编者以物理化学课程讲稿为基础改写成的《化学热力学基础》一书出版之后,曾收到不少读者来信,问询化学动力学及电化学讲稿何时能整理成正式教材出版。编者以此为鞭策,利用1983至1986年的几个寒、暑假,将化学动力学讲稿进行了改写,并增加了动力学学科的近代发展成果,如化学振荡、红外激光化学、快速反应、分子反应动态学等内容,于1986年2月大体完成了《化学动力学基础》一书的编写工作。本书的前半部分可作为物理化学课程化学动力学部分的教科书和学习参考书;后半部分可供对近代化学动力学发展成果有兴趣的高年级学生及教师作阅读材料。本书也可供自学物理化学和化学动力学的读者使用。

由于编者经验不多,学识有限,特别是对于近代化学动力学的内容尚处于初学阶段,书中定然存在不当之处,诚恳希望读者指正。

承北京师范大学胡志彬教授和北京大学韩德刚教授在百忙中抽出时间分别审阅了本书的前、后两半部书稿,并提出了宝贵的修改意见,编者对此深表谢意。

编者 1987.9.22

目 录

绪论	1
第一章 浓度对反应速率的影响	4
§1-1 基本概念	4
1. 总反应、基元反应、基元分子过程	4
2. 反应历程	5
3. 反应速率	5
4. 速率方程式与动力学方程式	8
5. 反应级数	8
6. 反应分子数	9
7. 反应速率常数	9
§1-2 简单反应的质量作用定律	11
§1-3 化学动力学的常规实验方法	13
1. 化学法	14
2. 物理法	14
§1-4 具有简单级数的各级反应的动力学特征	15
1. 一级反应	15
2. 二级反应	19
3. 三级反应及零级反应	24
§1-5 简单级数反应的速率方程与动力学方程的建立	
——反应级数及速率常数的测定	24
1. 作图法	25
2. 尝试法	25
3. 半衰期法	25
4. 微分法	26
5. 改变物质数量比例法	28
习题	37
第二章 温度对反应速率的影响——阿累尼乌斯经验	

公式	42
§2-1 阿累尼乌斯经验公式	42
§2-2 活化能 E_a	44
1. 活化能 E_a 的定义	44
2. 活化能的实验测定与估算	48
§2-3 阿累尼乌斯公式的一些应用	53
1. 利用某温度下的速率常数求另一温度下的速率常数	53
2. 反映并解释某些动力学实验规律	53
3. 确定较适宜的反应温度	57
习题	59
第三章 复合反应的动力学分析	62
§3-1 连串反应	62
1. 连串反应的速率方程和动力学方程	62
2. 连串反应的决速步骤	64
3. 连串反应的总反应速率常数 k 对温度 T 的依赖关系	65
§3-2 平行反应	67
1. 平行反应的速率方程与动力学方程	67
2. 选择性	68
3. 平行反应的总反应速率常数 k 对温度 T 的依赖关系	70
§3-3 对峙反应	71
1. 正、逆向反应速率常数 k 、 k' 与平衡常数 K_c 的关系	71
2. 对峙反应的速率方程与动力学方程	72
3. 反应温度的选择	75
§3-4 复合反应动力学的近似处理方法	76
1. 似稳态法	77
2. 似平衡法	79
§3-5 链反应	80
1. 链反应一般历程	81
2. 直链反应的速率方程	83
3. 爆炸成因	86
§3-6 化学振荡	89

§3-7 探索反应历程的经典方法	94
习题	102
第四章 化学反应速率理论	109
§4-1 碰撞理论	109
1. 碰撞频率 Z	110
2. 有效碰撞分数 q 及有效碰撞频率 Z^*	114
3. 碰撞理论的速率常数表示式	115
4. 几率因子 P	118
5. 对碰撞理论的简评	119
§4-2 过渡态理论	121
1. 势能面与过渡态理论活化能 E_a	121
2. 过渡态理论的速率常数表示式	126
3. 过渡态理论公式的热力学表示法	129
4. 过渡态理论与碰撞理论之比较	129
5. 对过渡态理论的简评	132
§4-3 单分子反应的林德曼理论	133
习题	137
第五章 溶液中化学反应的速率	139
§5-1 溶液反应速率概述	139
§5-2 笼效应	141
*§5-3 扩散控制反应	145
1. 扩散控制反应速率常数表示式的推导	145
2. 速率常数对溶剂粘度的依赖关系	150
3. 速率常数 k_r 对温度 T 的依赖关系	152
*§5-4 活化控制反应	153
1. 过渡态理论运用于溶液反应	153
2. 中性分子间的反应	154
3. 离子间的反应	159
4. 压力对速率常数的影响	165
习题	168
第六章 催化作用基本知识	170
§6-1 催化作用基本知识	171

1. 什么是催化剂	171
2. 催化剂是如何提高反应速率的	171
3. 催化剂具有特殊的选择性	174
4. 催化剂不能影响化学平衡, 只能加速平衡的到来	175
5. 催化剂的功用	176
§6-2 均相催化反应	177
1. 气相均相催化	177
2. 液相均相催化	178
§6-3 酶催化	184
1. 酶催化的特性	184
2. 单一底物酶催化反应的米恰利斯——门坦历程	186
§6-4 复相催化常识	189
1. 固体催化剂的分类	189
2. 固体催化剂的一般组成	190
3. 固体催化剂的活性表示法	191
4. 使用过程中活性的变化规律	192
5. 固体催化剂的活性中心、中毒及再生	192
6. 固体催化剂的一般制备方法	193
7. 工业用固体催化剂所需具备的条件	195
习题	195
第七章 光化学	197
§7-1 分子的激发与非化学反应性失活	198
1. 电磁波的频谱与各频区电磁波的激发作用	198
2. 分子的激发和激发态的多重度	199
3. 激发态分子的非化学反应性失活	200
§7-2 光化反应	202
1. 光化反应类型数例	202
2. 光化反应与热反应的主要区别	204
3. 光化学基本定律	205
4. 光化反应的量子效率	207
5. 光化反应的敏化与猝灭	210
6. 光化反应的动力学处理	211

7. 猝灭过程动力学	213
*§7-3 红外激光化学简介	215
1. 激光的产生与激光的特性	215
2. 红外激光运用于化学反应	218
习题	220
第八章 快速反应	223
§8-1 流动法	224
1. 连续流动法	224
2. 停止流动法	229
§8-2 弛豫法	231
1. 弛豫时间与速率常数的关系	232
2. 温度跃迁	236
3. 压力跃迁	238
4. 电场跃迁	239
*§8-3 闪光法	241
1. 闪光法研究的反应之主要类型	242
2. 实验方法	242
*§8-4 荧光法	245
1. 荧光法原理	245
2. 相对荧光强度与猝灭剂Q浓度的关系	246
3. k_0 的求得	247
4. 实验方法	248
习题	250
第九章 分子反应动态学简介	253
*§9-1 一些名词及有关知识	254
1. 态-态反应	254
2. 碰撞参数与散射角	256
3. 碰撞截面	258
4. 反应截面及其与反应速率常数的关系	260
5. 真实分子的碰撞	261
*§9-2 分子束	263
1. 分子束实验装置	264

2. 分析、处理分子束实验结果的有关方法	268
3. 分子束实验提供的微观反应动态信息	274
参考书目	282
习题答案	282
常用常数及一些单位转换值	285

绪 论

对于化工生产和化学科研中的化学反应，必须要了解两个方面的问题。第一是该反应进行的方向及最大限度，以及外界条件怎样影响它的平衡；第二是该反应进行的速率大小，以及有着怎样的反应历程。所谓“反应历程”就是反应物分子在变为产物分子的过程中所经历的具体途径与步骤。第一个方面的问题可以由化学热力学来解决。由于在热力学中不涉及时间因素，也不考虑反应所经历的细节而只注重变化的始态与终态，因此，热力学不能解决反应速率及历程问题。研究反应的速率与历程是化学动力学的任务和目的。具体些说，化学动力学研究化学反应速率所遵循的规律，包括反应的诸内因、外因——反应物性质结构、组元浓度、温度、介质、催化、辐射……等等对于反应速率的影响，并探求反应的历程。

化学动力学的研究工作有着重要的实际意义和理论意义。例如，在化工厂中，要提高产品的年产量、日产量、反应器的生产率、原料的实际转化率，都有赖于在安全生产的前提下增加化学反应速率。但是，若对反应速率失去控制，使之过分地增快起来，则会导致意外事故的发生。可见在化工生产中，如何控制化学反应以适宜的速率进行，是一件相当重要的事。在化学实验室里，甚至在日常生活中也存在着类似问题：如何加速有利的反应，以便更快地创造社会财富；如何阻止或减缓有害反应，诸如意外爆炸、腐蚀生锈、药物变质、染料褪色、橡胶老化……等，以便尽量减少损失。要解决这类问题，都需要运用化学动力学的知识。此外，与化工生产密切相关的反应器设计、传质传能过程的处理等，均离不开化学动力学的研究成果。为了深入地了解反应速率所遵循的规律，还必须探索反应的历程。知道了反应历程，就

在更深的基础上了解了反应，把握了决定反应速率的关键所在，可为控制反应速率提供出指导性的意见。另外，同一化学反应可能具有不同的途径。人们可以在研究反应历程的基础上，一定程度地选择反应历程。例如，目前在化工厂中为了使合成氨反应具有较快的速率，大多采用了 $3 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、 500°C 以及使用特定催化剂的反应条件。但热力学已判明，该反应在常温常压下就有可能进行，而且平衡转化率比现在不得不采取的高温高压条件下的还要高。因此，人们已在探求以其它历程在常温常压下实现这一反应，目前正在研究的模拟生物固氮的反应途径就是一例。

在研究如何实现化学反应并控制化学反应方面，化学热力学和化学动力学是相辅相成、均不可缺的两大基础理论学科。化学反应的平衡问题和速率问题本质上是相互关联的。从原则上说，应能从探求速率问题导致解决平衡问题。但是，限于人们目前的认识水平，尚未能用统一的定量处理方法将它们联系起来。迄今，还需要分别地研究反应的平衡和反应的速率及历程。

从历史上说，化学动力学比化学热力学发展得晚，而且至今尚未能达到化学热力学已经具有的成熟程度和系统程度，是一门仍在迅速发展的学科。如果以“质量作用定律”的建立作为开端，则化学动力学可谓有了百余年的历史。最初，人们只是唯象地（即只提供对于现象的描述和就现象而总结规律，不深究其原因）对宏观化学反应的速率规律及历程进行研究和探求。因为这与化工过程的反应器设计、传质传能等课题密切相关，在化工生产中起着十分重要的作用，所以它在理论和应用方面的研究都得到了很大发展。后来，人们又向着微观领域开展了动力学的研究工作。近几十年来，转向了对于单个反应步骤的探索。尤其是近十几年来，由于动力学的微观实验技术的不断发展，使得在分子水平上研究化学反应的动力学规律获得了重要突破。现今，化学动力学已成为在宏观领域及微观领域都有着广泛内容的一门学科。

下面，简要介绍一下本书所包括的内容。本书是物理化学基

基础课化学动力学部分的参考书,故此只能着重介绍基础知识,而不能把化学动力学所涉及的内容全部包括在内。本书拟包括:一、浓度对反应速率的影响;二、温度对反应速率的影响;三、复合反应的动力学分析;四、反应速率理论简介;五、溶液中的化学反应;六、催化作用基本原理;七、光化学反应;八、快速反应;九、分子反应动态学等共九章内容。其中,大多数章节属于对化学反应速率进行宏观、唯象的研究;部分章节,例如第四章,属于从微观领域向宏观领域过渡;在最后一章中,仅对动力学微观领域的某些研究工作进行一点初浅的介绍。至于将动力学的成果用于化工过程,如设计反应器、处理传质传能问题,拟不包括在本书的计划之内,部分有关内容可在化学工艺学课程中接触到。

本书中的大部分章节,是高校物理化学基础课的化学动力学教学大纲所要求的内容。书中有些章节标有星号“*”,那些是超出了大纲要求的补充内容,可作为学生的课外阅读材料,用以扩展学生的眼界。

第一章 浓度对反应速率的影响

实践证明，在大多数反应中，反应物浓度对反应速率有影响。有的反应，除反应物浓度以外，产物浓度对反应速率也有影响。因此，反应速率是体系中某些组元浓度的函数。在本章中，着重介绍一些反应速率与组元浓度之间的比较简单的函数关系。首先需要在第一节中介绍一些基本概念。这些概念，有些是研究本章内容时所需要的，而有些则是与全书的内容有关的。

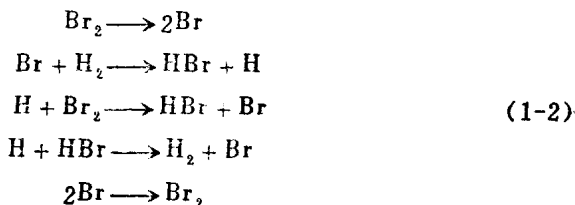
§1-1 基本概念

1. 总反应、基元反应、基元分子过程

人们常把被研究的一个宏观化学反应称为一个总反应。例如，由氢气及溴蒸气合成溴化氢，其总反应方程式为



总反应方程式一般只能代表反应的总结果及总的计量关系，往往不能告诉人们该反应在进行过程中反应物分子实际所经历的变化途径与步骤。考察溴化氢合成反应的分子变化过程将会发现，并非一个氢分子与一个溴分子直接反应而一步生成两个溴化氢分子。事实上，这一总反应包括了下述一系列步骤，或说是由下述一系列基元反应所构成的：

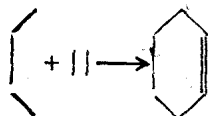


所谓“基元反应”，就是其反应物微粒（指分子、原子、离子、自

由基等)一步直接变为产物微粒的化学变化。应注意基元反应仍然是宏观的反应,因为每一个基元反应都是由许许多多的微观上的分子变化所构成的,这种微观上的分子变化,称为基元分子过程。基元分子过程与由其构成的基元反应可用同一反应方程式表示,这样的方程式已能代表反应过程中分子变化的实际步骤。显然,基元分子过程已是一个微观的过程了。同一基元反应的不同基元分子过程相比较,参加反应的和新生成的微粒其宏观化学性质是等同的,但微观的物理性质却不尽相同。例如,粒子运动的方向及速率大小、粒子间相对的空间配置、粒子运动所处状态的量子数…等均可有所差异。

综上所述:由许许多多微观的、进行同种化学变化的基元分子过程构成一个宏观的基元反应;由一个或数个基元反应构成一个宏观的总反应。

人们把只包含一个基元反应的总反应,称为简单反应,而把由多个基元反应所构成的总反应,称为复合反应或复杂反应。例如,由丁二烯与乙烯合成环己烯的反应



人们认为它只包含一个基元反应,所以将它视为简单反应。而(1-1)式所代表的溴化氢的合成反应,因由(1-2)式所示的5个基元反应构成,所以是一个复合反应或复杂反应。

2. 反应历程

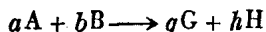
前已述及,一般而言,反应历程指的是在化学反应过程中反应物分子变为产物分子所经历的途径与步骤。具体些说,反应历程指的是一个总反应所包含的各个基元反应的集合。探求一个总反应的历程,实际上就是探求该总反应究竟系由哪些基元反应所构成。有些书刊上也将反应历程称为“反应机理”。

3. 反应速率

反应速率是度量化学反应进行之快慢程度的物理量,本书中

用 r 来代表它。

首先考虑简单反应或基元反应



在单位体积中、单位时间内反应物消耗掉的物质的量 n_A 或 n_B 以及产物生成的物质的量 n_G 或 n_H 分别被定义为反应物的消耗速率 r_A 或 r_B 以及产物的生成速率 r_G 或 r_H ：

$$r_A = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

$$r_B = - \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$$

$$r_G = \frac{1}{V} \frac{dn_G}{dt}$$

$$r_H = \frac{1}{V} \frac{dn_H}{dt}$$

式中的 V 是反应体系的体积， t 是反应时间。之所以采用微分形式，是因为消耗速率或生成速率本身往往随时间而变化。

最常见的反应是恒容反应器中进行的气相反应和体积变化可以忽略不计的溶液反应，此时，在反应的全过程中体系的体积 V 不发生变化。因此，可改用单位时间内反应物 i 或产物 i 的“物质的量浓度” c_i 的变化 dc_i/dt 或 $d[i]/dt$ 来表示上述各反应物消耗速率与产物生成速率：

$$r_A = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{dc_A}{dt} = - \frac{d[A]}{dt}$$

$$r_B = - \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = - \frac{dc_B}{dt} = - \frac{d[B]}{dt}$$

$$r_G = \frac{1}{V} \frac{dn_G}{dt} = \frac{dc_G}{dt} = \frac{d[G]}{dt}$$

$$r_H = \frac{1}{V} \frac{dn_H}{dt} = \frac{dc_H}{dt} = \frac{d[H]}{dt}$$

(1-3)

原则上说, 用 r_A 、 r_B 、 r_G 、 r_H 之中的任何一个量来度量反应进行之快慢程度都是可以的。需注意的是, 如果各物质的计量系数 a 、 b 、 g 、 h 不尽相同, 则同一时刻的 r_A 、 r_B 、 r_G 、 r_H 之值也不尽相同, 这可能会造成某些不方便。考虑到在恒容条件下任意时刻均有下述关系存在:

$$\begin{aligned} & (-dn_A): (-dn_B): dn_G: dn_H \\ &= (-d[A]): (-d[B]): d[G]: d[H] \\ &= a: b: g: h \end{aligned}$$

所以可得下式:

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

或者

$$\frac{1}{a} r_A = \frac{1}{b} r_B = \frac{1}{g} r_G = \frac{1}{h} r_H = r \quad (1-4)$$

用(1-4)式定义的 r , 被称之为反应速率。可以看出, 用它来度量反应进行的快慢程度, 比用(1-3)式所定义的反应物消耗速率 r_A 、 r_B 及产物生成速率 r_G 、 r_H 进行度量, 有着更加方便之外: 其值与物质 A、B、G、H 的选择不再有关。

对于 $aA + bB \rightarrow gG + hH$ 不是简单反应而是复合反应的情况来说, 若反应过程中无稳定中间物生成, 反应方程式能够在整个反应过程中代表任何时刻的计量关系, 则仍可用(1-3)式所定义的 r_i 为其反应物消耗速率及产物生成速率; 仍可用(1-4)式所定义的 r 为其反应速率, 可以方便地用 r , 特别是 r 度量总反应进行的快慢程度。但是, 若反应过程中有显著数量的稳定中间物生成, 则反应方程式不再能普遍地代表任意时刻的计量关系。此时, 对于总反应来说, (1-4)式所定义的反应速率不再适用, 而只能针对总反应所包括的各基元反应分别讨论其速率, 或对各组元分别讨论其消耗或生成速率。

应注意到, 用(1-3)式所定义的反应物消耗速率及产物生成速率 r_i 以及用(1-4)式所定义的反应速率 r , 其值恒为正值。而

且, r_i 及 r 的因次当与“浓度·时间⁻¹”同, 习惯上常常以 “mol·L⁻¹·s⁻¹” 为单位, 其SI制单位为 “mol·m⁻³·s⁻¹”。

4. 速率方程式与动力学方程式

化学反应速率 r 同组元浓度 c_i 之间的函数关系式

$$r = f(c_A, c_B \dots)$$

称为反应的速率方程式。经验表明, 对于所有的简单反应和不少复合反应来说, 其速率方程具有如下形式:

$$r = k[A]^p \cdot [B]^q \dots \quad (1-5)$$

即速率与某些组元浓度的某次方乘积成正比。在一定条件下, 对给定反应来说, k 、 p 、 $q \dots$ 是确定常数。

组元浓度 c 同反应时间 t 之函数关系表达式

$$c = f(t)$$

称为反应的动力学方程式。

反应的速率方程式和动力学方程式都需要依靠实验数据来确定, 而且两种方程式之间有着密切的联系。将速率方程积分, 可得动力学方程; 将动力学方程微分, 可得速率方程, 这将在以后详述。正因为两种方程式之间有着上述的联系, 所以有时也将速率方程式称为“动力学方程微分形式”, 而将原动力学方程称为“动力学方程积分形式”。

反应的速度方程能告诉我们反应速率随反应物、产物浓度递变的情况, 但不能直接告诉我们浓度随时间递变的情况。而动力学方程可以解决后一问题。例如, 它能反映出要使反应物浓度降低到某值共需反应时间多长, 或者反应进行了某一定时间之后剩余反应物浓度为多少。

5. 反应级数

前已述及, 不少反应的速率方程具有式(1-5)的形式

$$r = k[A]^p \cdot [B]^q \dots$$

式中的浓度 $[A]$ 、 $[B] \dots$ 的指数 p 、 $q \dots$ 分别称为该反应对组元 A、B... 的级数。例如 $p = 1$, 称该反应对 A 为一级, 余此类推。而各浓度指数之和

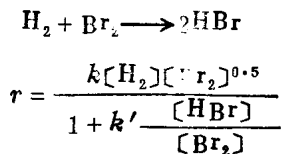
$$n = p + q + \dots$$

称为反应的总级数。例如， $n = 2$ ，称该反应为二级反应，余类推。

一个反应的级数，不论是 p 、 q 或 n ，都是由实验数据来确定的常数，其值可以是零、简单正、负整数和分数。

反应级数 p 、 q 或 n 能直接反映出组元浓度对速率的影响程度，级数越高，浓度的变化对速率的影响越显著。

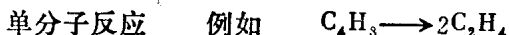
对于速率方程的形式比较复杂、不能纳入(1-5)式形式的反应，例如：



反应级数无意义，因为没法说出它是几级的反应。

6. 反应分子数

任一基元反应都包括了许许多多与之用同一方程式描写的、微观上的基元分子过程。参加基元分子过程的反应物微粒数目，称为该基元反应或该种基元分子过程的反应分子数。反应分子数的值，只能是一、二或三。有



四及四以上分子反应迄今未发现过。借助于统计力学的知识可以推知，在一般实验条件下，四及四以上分子反应存在的可能性极小，几乎为零。

因为一些简单反应其级数与反应分子数往往相同，所以初学者常将二者混淆。应注意区分反应级数与反应分子数在概念上的差别。

7. 反应速率常数

式(1-5) $r = k[\text{A}]^p[\text{B}]^q \dots$ 其中的比例常数 k 称为反应的速率常数。对于不同的反应， k 的数值各异；对于指定的反应， k 是