

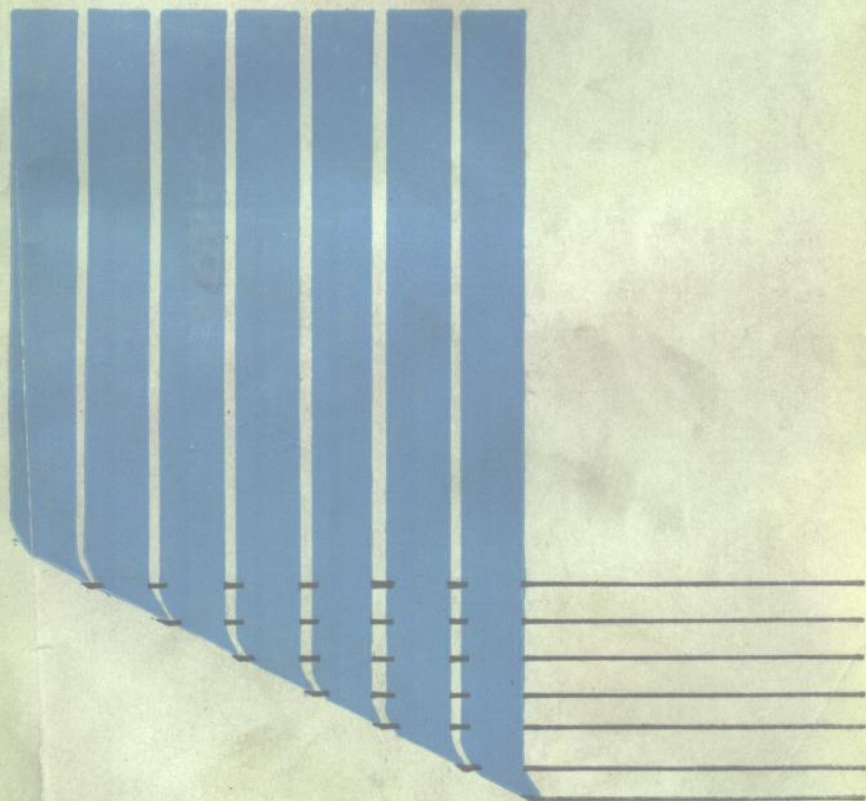
化学动力学

气体反应的近代综述

[英] J·尼古拉斯 著

吴树森 译

陆兆镠 校



高等教育出版社

54.28
166

化 学 动 力 学

气体反应的近代综述

[英] J·尼古拉斯 著

吴 树 森 译

陆 兆 镔 校

245.74/08

高 等 教 育 出 版 社

本书根据原著 1976 年版译出。原书为气体化学动力学的教材，书中采用新观点描述近代气相化学动力学的基本理论及实验方法，内容新颖，取材较广，叙述简洁易懂。本书可供大学高年级学生、研究生及有关化学工作者阅读参考。

Chemical Kinetics
A Modern Survey of Gas Reactions
John Nicholas
Harper & Row Ltd, London, 1976

化学动力学
气体反应的近代综述
[英] J·尼古拉斯 著
吴树森 译
陆兆镔 校

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 8.75 字数 218 000
1987 年 10 月第 1 版 1987 年 10 月第 1 次印刷
印数 00 001—4,130
书号 13010·01245 定价 1.95 元

序 言

一个世纪以来，研究反应的速度并试图在分子的水平上理解这类过程已经构成了化学的一个重要组成部分。近几十年化学知识增长很快，大多数复杂的气体反应的机理已经更加牢固地确立，而目前正以新的实验方法和理论方法在前所未有的微观细节上探索均相气体反应。动力学的教学既应反映比较熟悉的基础内容（“传统动力学”正在东山再起），也应对近几年已经成熟的动力学研究的新发展作充分和丰富的展望。此外，关于如何把“学术性的”动力学贡献于我们的工业社会的发展和解决一些相关的环境问题的一些概述将会受到学生的欢迎。

我希望反映上述目的的这本书能用作大学生在学位课程期间的气体动力学教材，并为研究生介绍一些生疏的材料。本书收集了实验动力学与理论动力学的传统题材，例如，分子的活化；常用的实验方法；简单碰撞理论与活化络合物理论；复杂反应——直链与支链反应系统。我也描述了研究快速反应的现代技术，迅速发展的分子束研究与分子动力学理论的领域，并对离子-分子反应，高能原子反应和化学冷光的研究作了简要的介绍。选择讨论了一些环境和工业上重要的动力学系统，包括有：碳氢化合物的燃烧和汽车引擎；光化学烟雾；同温层臭氧；上层大气的电离过程。

本书的材料编排试图使教师在为他们的大学课程选择章节时有很大的灵活性。对于1~7章的大部分内容，唯一的前修课是入门的物理化学课程以提供一些分子结构和热力学的基础知识，还要有一些微积分基础。第5章理论处理的部分内容还要求助于一些统计力学。位能面计算一节和8~10章似乎更适合于最后一年的学位工作，那时学生已有较多的分子结构的基础知识。可以

部分或全部遵照本书所列的次序讲授本书，但也可以有许多可供选择的安排。例如，继第1章动力学导论性的介绍之后，可以是第2章分子的活化，常用的实验方法(第3章)，再是第5章的简单碰撞理论，活化络合物理论和单分子反应，第6,7章的复杂反应——另一种选择是第6,7章放在第5章速度理论之前。留下的第2章激发状态和能量传递(一个迅速扩展的领域，在此仅作简要介绍)几节和第4章的快速反应放在稍后学习。课程结尾可包括第5章的位能面的计算，分子束研究与分子动力学理论(第8,9章)，以及第10章的论题。

放在各章之末的习题，备有答案，旨在加强以及有时是扩展所提出的概念，而所建议的提高读物向读者介绍了范围广泛的动力学文献。本书应用SI单位，但没有直接学过这种单位制的学生使用下列最通常的单位应无困难：浓度($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)；能量(J)；原子大小和波长(nm)。根据教学经验联想到学生并不善于把压力转换为SI单位，因此本书把torr与 $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ 并列，办法虽不高明，但较方便。

1975年6月于伦敦，金氏学院约·尼古拉斯

目 录

序言

第一章 动力学基本定律	1
§ 1.1 反应速率,反应级数,反应速率常数	1
§ 1.2 复杂反应,反应机理	3
§ 1.3 基元反应	4
§ 1.4 反应分子数	4
§ 1.5 积分速率方程式	4
§ 1.6 寿命分数	7
§ 1.7 反应级数的测定	8
§ 1.8 复杂反应(对峙反应、平行反应、连串反应)	10
§ 1.9 稳态近似法	17
§ 1.10 速率常数与温度的关系	19
提高读物	22
习 题	23
第二章 分子活化	26
§ 2.1 放射化学活化	26
§ 2.2 放电活化	27
§ 2.3 热活化	27
§ 2.4 光化学活化	28
§ 2.5 光敏作用	29
§ 2.6 光化学方法的有效性,量子效率	30
§ 2.7 双原子分子的位能图	31
§ 2.8 紫外线或可见光的吸收	33
§ 2.9 多原子分子	37
§ 2.10 激发态与能量转移	39
§ 2.11 化学反应的激发产物,化学冷光	42

§ 2.12 激发态在“传统”动力学中的作用	43
提高读物	43
习 题	44
第三章 实验方法：慢速反应	46
(A) 分析方法	47
§ 3.1 气液色谱(g. l. c.)	47
§ 3.2 质谱测定法	48
§ 3.3 吸收光谱	49
(B) 自由基的检测	49
§ 3.4 金属镜	50
§ 3.5 光谱学	50
§ 3.6 原子共振辐射	50
§ 3.7 气体滴定	51
§ 3.8 电子自旋共振(e. s. r)	52
§ 3.9 同位素混合与质谱测定法	52
§ 3.10 量热法	53
§ 3.11 自由基选除法	53
(C) 传统的动力学系统	53
§ 3.12 静态系统	54
§ 3.13 流动系统	56
提高读物	57
习 题	57
第四章 实验方法：快速反应	60
§ 4.1 闪光光解作用	61
§ 4.2 脉冲激光(纳秒)	67
§ 4.3 脉冲激光(皮秒)	70
§ 4.4 脉冲辐解	71
§ 4.5 激波管	71
§ 4.6 快速-流动法	74
提高读物	77

习 题	78
第五章 反应速率理论	80
§ 5.1 双分子反应的简单碰撞理论	81
§ 5.2 改进的碰撞理论	86
§ 5.3 位能面	87
§ 5.4 位能计算	91
§ 5.5 双分子反应的活化络合物理论	98
§ 5.6 ACT 结果与实验的比较	106
§ 5.7 ACT 的热力学表示式	110
§ 5.8 三分子反应	113
§ 5.9 单分子反应, 林德曼(Lindemann)机理	117
§ 5.10 欣谢尔伍德(Hinshelwood)改进	121
§ 5.11 RRK(Rice, Ramsperger, Kassel)统计处理	122
§ 5.12 单分子反应的活化络合物理论	124
§ 5.13 RRKM 理论	125
§ 5.14 斯莱特理论	126
提高读物	129
习 题	129
第六章 自由基反应, 非链与直链反应	132
§ 6.1 基元自由基反应的分类	132
§ 6.2 非链反应	137
§ 6.3 链反应: 实验特性	140
§ 6.4 链反应中的基元步骤	142
§ 6.5 非支链反应: 氢-溴反应	145
§ 6.6 其他氢-卤素反应	150
§ 6.7 碳氢化合物的热解: 乙烷	150
§ 6.8 键离解能	156
提高读物	157
习 题	157
第七章 支链反应	161

§ 7.1	热爆炸与等温爆炸	162
§ 7.2	支链因素	163
§ 7.3	氢-氧反应: 实验	166
§ 7.4	氢-氧反应: 机理	169
§ 7.5	一氧化碳-氧反应	172
§ 7.6	碳氢化合物的燃烧: 实验	173
§ 7.7	碳氢化合物的燃烧: 一般机理的特征	176
§ 7.8	碳氢化合物的燃烧: 详细机理	177
§ 7.9	高温燃烧-火焰	180
§ 7.10	内燃机	182
§ 7.11	光化学烟雾	183
	提高读物	186
	习 题	187
第八章	分子动力学	190
§ 8.1	新动力学参数: 反应截面	191
§ 8.2	反应截面与单一速度的反应速率	193
§ 8.3	碰撞截面随移动能的变化	194
§ 8.4	反应截面, 反应几率	198
§ 8.5	反应截面随能量的变化: 阈能	200
§ 8.6	反应截面与速率常数	201
§ 8.7	实验活化能与阈能	203
§ 8.8	反应碰撞的分子动力学处理	204
§ 8.9	反应截面的计算	206
§ 8.10	位能面, 直接相互作用, 碰撞络合物与产物中的能量分布	209
§ 8.11	计算速率常数	212
§ 8.12	能量术语	212
	提高读物	214
	习 题	214
第九章	分子束	216
§ 9.1	实验	216

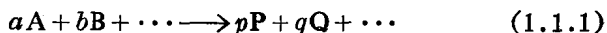
§ 9.2	已研究反应的范围	221
§ 9.3	反应 $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$, 反应散射与截面	222
§ 9.4	在质心坐标上的碰撞: 向前散射与向后散射	225
§ 9.5	有关 $K + CH_3I$ 的进一步详述	232
§ 9.6	直接作用: 弹回与剥夺	233
§ 9.7	长寿命络合物	236
§ 9.8	产物中的能量分布	238
§ 9.9	方位效应	238
§ 9.10	吸热反应: 反应物内部能量的影响	239
	提高读物	241
	习 题	241
第十章	化学冷光, 高能-原子反应, 离子-分子反应	243
(A)	化学冷光	243
§ 10.1	实验方法	243
§ 10.2	结果: 位能面与能量释放的含意	245
(B)	高能-原子反应	248
§ 10.3	来自核源的高能原子	249
§ 10.4	氟的高能-原子反应	250
§ 10.5	碳原子反应	251
§ 10.6	光化学方法	253
(C)	离子-分子反应	256
§ 10.7	实验方法	257
§ 10.8	反应类型	259
§ 10.9	精细碰撞研究	260
§ 10.10	上层大气的化学	262
	提高读物	267
附录		268
	一些国际单位制单位与物理常数	268

第一章 动力学基本定律

本章概述的动力学处理适用于较熟悉的气体系统——压力达到大气压力的稀薄气体的反应，它在环境温度（通常在室温与1000 K 之间）下非常接近地处于热平衡。这类系统可以专称为“大量”气体，因为在这些压力下我们研究的是每立方厘米中约有 10^{19} 个分子而每个分子在每秒内进行着 10^{10} 次碰撞。因此我们的动力学描述适用于数量巨大的分子在多次分子碰撞中的平均行为，而这就为前面七章讨论的气体反应的处理提供了合适的基础。动力学在实验与理论上的最新发展允许研究不是处于热平衡而是处于特定能态的反应物与产物系统，以观察从单一的反应碰撞得到的产物。对于这些，必须设想另一种动力学方法，而现代动力学的这些方面将在较后的各章讨论。

§ 1.1 反应速率，反应级数，反应速率常数

化学反应的总历程可以用计量方程式表示为



此处 $a, b, \cdots$ 与 $p, q, \cdots$ 表示反应物(A, B, ...)与产物(P, Q, ...)的摩尔数。

动力学研究反应进行的速率，反应速率可简单定义为反应物或产物的浓度变化率。所以反应速率可以写成好几种与反应计量方程式有关的方式，例如，上述反应的速率 R 可表示为

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{a}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{a}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{a}{q} \frac{d[Q]}{dt} \quad (1.1.2)$$

式中方括弧各项为每种物质的浓度。负号表示反应期间反应物浓度减少。浓度的单位可以是每单位体积的摩尔数或每单位体积的分子数,两者相差为阿伏加德罗常数 $L=6.02 \times 10^{23}$ 。在 SI 单位中体积的基本单位为 m^3 ,但是通常习惯于使用 dm^3 ($1 \text{ dm}^3 \equiv 1 \text{ L} \equiv 10^{-3} \text{ m}^3$), 或 $\text{cm}^3 \equiv 10^{-6} \text{ m}^3$ 。在气体动力学中最经常遇到的浓度单位大概是每立方厘米的摩尔数 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), 它也将为本书所常用。相应的速率单位是 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

除了反应物浓度外, 化学反应的速率还取决于好几个因素。在有些情况下, 反应速率还受到产物、催化剂一类物质, 甚至于化学惰性物质的影响, 具有重大普遍意义的事实是差不多在所有情况下反应速率都随温度而改变, 而且常常是十分显著的。这些重要的论题要在以后讨论, 本节集中于反应速率与反应物浓度的关系。

尽管有许多反应需要用更复杂的方程式来表达, 但实验测定反应速度随反应物浓度的变化常常可表示为式(1.1.3),

$$R = k[A]^x[B]^y \cdots \quad (1.1.3)$$

这就是实验的速率方程式, 它表明反应速率通常与反应物浓度的若干方次成比例, 实验测定的指数 $x, y \cdots$ 称为反应的分级数; x 对应于 A; y 对应于 B。分级数之和 $x + y + \cdots$, 为反应的总级数。反应级数常常是整数, 但并非必然如此。大多数反应的级数在 0 到 3 之间。以后会看到, 反应级数的实验测定可以对反应的分子细节提供重要的了解。

速率方程式中的比例常数称为反应速率常数, 它是基本的动力学参数, 反应愈快, 其值愈大。常常把速度常数写成 $k(T)$ 来强调它随温度的变化。本章第 10 节初步陈述了这个温度变化的重要性。式(1.1.3)表明 k 的单位与反应级数有关。若总级数 $x + y + \cdots = Z$, 则 k 的单位为 $\text{mol}^{-(Z-1)} \cdot \text{cm}^{3(Z-1)} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

§ 1.2 复杂反应, 反应机理

简单化学计量的反应, 例如,



可以对 A 是一级, 对 B 又是一级。更为详细的研究可以揭示出, 此反应实际上确是直接由两种所示物质之间的分子相互作用而发生的, 则这种反应可称之为简单反应。

许多反应的速度方程式比上述的复杂, 而且反应级数可以是分数的。即使总反应的计量式是简单的, 仍可求得复杂的速度方程式。这表明反应的细节要比总反应提供的错综复杂得多。实际上, 所有气相反应, 连那些具有简单级数的反应都是这种情况。这就证明即使总的动力学是简单的, 反应物转变为产物要经过一系列包括有中间化学物质的中间步骤。因此气相化学反应通常是复杂反应。

常常把对应于总反应的一系列中间步骤称之为反应机理, 例如, 反应(1.2.I)可按下列反应机理进行:



起初 A 裂解得到中间物 X, X 与 B 反应得产物 C 与第二个中间物 Y, Y 再与 A 反应得产物 D 与另一个 X。反应依次重复到中间物 X 再化合生成 A 而中断。检查这个反应机理显示出它符合于总反应, 且它能导致简单反应级数(关于此特例可参阅 § 1.9)。因此单独的动力学测量不能正确无误地建立反应机理, 还需要中间物性质和中间反应的速度的独立证据。

§ 1.3 基元反应

上述反应(1.2.II—V)是中间反应的例子,它们构成了复杂反应的机理。这些中间反应已由大量的实验证据说明是“简单的”,具有与所写反应相符的简单级数。这类基本的反应定名为基元反应。它们或者是,从计量式 $L \rightarrow \text{产物}$,为一级(例如,反应(1.2.II));或从 $L + M \rightarrow \text{产物}$,为二级(例如,反应(1.2.III,IV));或从 $L + M + N \rightarrow \text{产物}$,为三级。然而,在一级与三级的情况中有更复杂的情形,将在第5章中讨论。

动力学的主要目的之一是帮助推断构成复杂反应机理的那些基元反应的顺序,这些基元反应自身有很大的本质的重要性,动力学家另一个主要工作就是研究这些过程的详细的分子力学。

§ 1.4 反应分子数

反应分子数可以定义为各个分子过程中反应物转变为产物所涉及的物质种数。严格说来,此术语只能应用于基元反应:单分子, $L \rightarrow \text{产物}$;双分子, $L + M \rightarrow \text{产物}$;三分子, $L + M + N \rightarrow \text{产物}$ 。因此这个术语是不言而喻的,并不十分有用。它决不能与反应级数相混淆,反应级数是实验测定的数量。指定一个总复杂反应的反应分子数会引起进一步的混淆。象这样使用术语不能得到反应机理的知识并且会使人完全误解。然而,由于历史习惯,在某些情况中仍常应用反应分子数,特别是对于表现为一级动力学而它的总计量式又符合于一个单分子反应式的反应。

§ 1.5 积分速率方程式

在动力学实验中,按一系列时间测定所存在的各种物质的浓

度,然后把这些数据代入合适的实验的速率方程式中,例如

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^x[B]^y$$

这个速率方程式是以微分式表示的,但采用相应的积分式常常更方便些。下列几个有用的简单情况可说明这种积分的速率方程式。

零级反应

许多例子包括一些气体(例如氨)在金属催化剂上的分解,总反应为 $A \rightarrow \text{产物}$,微分速度方程式为:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$$

因反应级数为零, $[A]^0$ 等于 1, 简单整理上式得

$$-d[A] = kdt$$

积分得:

$$-[A] = kt + \text{常数}$$

取初始条件 $t=0$ 时 $[A]=[A]_0$, 可方便地求得积分常数, 因此

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (1.5.1)$$

所以在零级情况下以浓度对时间作图可得一条斜率为 $(-k)$ 的直线。零级常数的单位为 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

一级反应

具有一级动力学的复杂的气体反应包括五氧化二氮的分解, 以及许多这一类型的基元反应。总反应: $A \rightarrow \text{产物}$, 微分速率方程式为

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

积分得:

$$-\ln[A] = kt + \text{常数}$$

从初始条件求积分常数, 得下式

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (1.5.2)$$

所以,对于一级动力学以浓度的对数对时间作图,可得一条斜率为 $(-k)$ 的直线。一级常数的单位为 s^{-1} 。

重新排列式(1.5.2),可得

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (1.5.3)$$

该式强调在一级反应中反应物的浓度衰减是指数的。

二级反应

(a) 类型 I

此类型涉及相同反应物的两个分子的相互作用,例如碘化氢的分解和许多基元反应。总反应为 $2A \rightarrow \text{产物}$,微分速率方程式为:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]^2$$

因子2的出现是因为每进行一次计量反应要减少两个 A 分子。积分得:

$$\frac{1}{[A]} = 2kt + \text{常数}$$

从初始条件求积分常数,得到:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt \quad (1.5.4)$$

因此,对于这种类型的二级动力学,以浓度的倒数对时间作图可得一条斜率为 $2k$ 的直线,二级常数的单位是 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(b) 类型 II

这类型是在两个反应物中的每一个都是一级,例如氢和碘的反应和很多基元反应。总反应为: $A + B \rightarrow \text{产物}$,微分速率方程式为:

$$-d[A]/dt = k[A][B]$$

若 A 和 B 的初浓度相同,则可简化为类型 I 处理。A 和 B 的初浓度不同,用分部积分与初始条件求积分常数,得

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left[\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right] = kt \quad (1.5.5)$$

因此以对数项对时间作图可得一斜率为 $k([A]_0 - [B]_0)$ 的直线。

三级反应

积分速率方程式所涉及的代数变得更难，但可区分为几种不同的情况。在基元步骤中两个原子在另一个分子参与下化合，二个氧化氮分子与一个氧分子的反应，是所见的最重要的三级反应。

总反应： $2A + B \rightarrow \text{产物}$ ，微分速率方程式为

$$-d[A]/dt = 2k[A]^2[B]$$

由此得积分式：

$$\frac{1}{[A]_0 - 2[B]_0} \left(\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} \right) + \frac{1}{([A]_0 - 2[B]_0)^2} \ln \left(\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right) = kt \quad (1.5.6)$$

复杂性的增加是十分明显的。 k 的单位是 $\text{mol}^{-2} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关于积分速率方程的其他情况，读者可参阅本章章末所引用的一些第一流著作。

§ 1.6 寿命分数(Fractional Lifetimes)

在给定实验条件下，反应的相对速率的一个有用指标是取反应物的浓度下降到其初始值的特定分数所需的时间。通用的选择是反应物浓度降为一半的时间——反应的半衰期， $t_{1/2}$ 。寿命分数与反应物的初浓度和反应速率常数有关。从上面讨论过的速率方程很容易证明：对于零级反应， $t_{1/2} = [A]_0/2k$ ；对于一级反应， $t_{1/2} = \ln 2/k$ ；对于二级反应的类型 I， $t_{1/2} = 1/[A]_0 k$ 。对于二级反应的类型 II 和更高级反应相应的表示式更为复杂。检查引用的结果表明，对于一个具有单一反应物 A 的 n 级反应， $t_{1/2} \propto 1/k[A]_0^{n-1}$ 。

对于一级反应附加的一点是半衰期与初浓度无关。由上述可