

化学动力学与传递

[美] P.C 乔丹 著

宋 心 琦 等译

HXDLXYCD

清华大学出版社

化学动力学与传递

[美] P.C. 乔丹著

宋心琦 刘殿求 曹立礼
李晋鲁 刘金尧 译

清华大学出版社

内 容 简 介

本书是美国乔丹教授为化学系高年级大学生和研究生讲授“化学动力学”课程时所写的一本专著。取材广泛，内容新颖，反映出近代化学动力学的理论现状、实验技术水平和当前比较活跃的研究课题。主要内容有：平衡及传递过程分子运动论；不同情况下速度方程的建立与实验测定方法；稳态及非稳态反应机理；反应速度理论；电解质导电及扩散过程；光化学；单次碰撞化学及化学反应力学模型等。动力学理论和气、液相中的传递现象紧密联系，是本书一个显著特点。

本书内容简明，深入浅出，并通过注释较全面地介绍了动力学理论研究中的新现象、新理论与新方法，各章均附有习题。可供化学与化工专业高年级大学生、研究生及从事化学动力学教学及科研人员参考。

化学动力学与传递

[美] P.C. 乔丹 著
宋 心 琦 等译



清华大学出版社出版

北京 清华园

清华大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售



开本：787×1092 1/32 印张：14 1/8 字数：305 千字

1985 年 6 月第一版

1985 年 6 月第一次印刷

印数：1~10000

统一书号：15235·109

定价：2.90 元

译者的话

化学动力学是物理化学的一个重要分支，是当前十分活跃的学科之一。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的进展，但在我国，化学动力学方面的书籍出版较少，反映近代化学动力学内容的专著还几乎没有，至于供大学使用的化学动力学的教科书则为数更少。为了满足这方面的需要，我们结合教学工作翻译了 P.C. 乔丹所著“化学动力学与传递”一书。

P.C. 乔丹教授多年从事化学动力学的教学工作。本书是他为高年级大学生和研究生讲授“化学动力学”课程时所使用的教材，已为国外一些学校所采用。

本书取材广泛、新颖，能够反映近代化学动力学的理论水平，实验技术和一些比较活跃的研究课题。本书从讨论动力学规律、实验方法以及宏观动力学入手，而后讨论动力学理论，并叙述了它们在气相反应和溶液反应中的应用。作者力图把动力学理论和气相、液相中的传递现象紧密地联系起来，这是本书的一个重要特点。书中有关分子动态学和非稳态反应动力学的描述，内容简明，深入浅出，对于初学者也不会有太大的困难。每章所附习题对于理解书中的概念与方法是很有帮助的。

因本书涉及的学科面较广，译文中对一般专业词汇沿用各学科的惯称而未予统一。本书可供大学化学专业与化学工程专业的高年级学生和研究生，以及从事化学动力学教学和科研

工作的有关人员参考。

参加本书翻译校对工作的有宋心琦、曹立礼、刘殿求、李晋鲁、刘金尧。由于水平所限，书中难免存有错误和不妥之处，望读者批评指正。

1983.6 于清华大学

序

本书最初是一份自学提纲。在给大学生讲授物理化学课程时，我越来越不满足我对动力学部分的论述。为解决这个问题，后来就写了一份详细的讲稿，它在广度和深度上均超出了大学的物理化学课程。本书就是以这份讲稿为基础写成的。

我个人的阅历使我认为化学动力学与传递现象是密切相关的，虽然这两个论题之间的关系早已为大家所熟知，但除了在不可逆过程热力学中作一点简单讨论之外，它常常被人们所忽视。事实上，化学反应和能量传递这两种看起来并不相似的过程所依据的物理基础并没有明显差别，只不过传递过程和分子间的作用势有关，而反应性则与势能面有关。

在讲授顺序上，我选择的系统不是从与化学动力学有关的各种理论开始，而是首先讨论宏观现象和机理。这样可以突出动力学理论用于气相或溶液反应时本质上的一致性。有关速度常数及化学动态学 (Chemical Dynamics) 的理论放在最后讨论，目的是为了能更清楚地阐明它们的作用和缺点。

本书是为大学高年级学生或一年级研究生编写的。学习时，必须有一年的大学物理化学课程做基础。虽然有关化学热力学、统计热力学或分子光谱等更深入的知识是有用的，但并不是必不可少的。

出于我个人的观点，本书在标题及材料的组织方面都和其它动力学材料不同。开始一章——关于平衡运动论的讨论以复习为主。紧接两章讨论气相及溶液中的传递现象，引进不少化

学上非常有用的概念。第四章重点放在宏观现象——确定速度方程的实验方法以及速度方程和速度常数的意义上。随后三章论述热反应及光化学反应的机理。首先是那些不受微扰影响的体系，然后是那些可能发生爆炸或振荡的体系。这三章的很多材料是一般性的，然而，涉及非均相催化、红外激光光化学以及振荡化学反应的几节内容则综合了最新的，甚至是探索性的研究成果。第八章论述单次碰撞化学 (Single-Collision Chemistry) ——首先讨论反应截面和速度常数的关系，然后说明如何由散射数据取得反应机理的信息。

理论部分的第一章 (第九章)，讨论计算热反应速度常数的方法。其内容是大家所熟悉的活化络合物理论、单分子反应的 RRKM 理论以及扩散控制反应的德拜 (Debye) 理论，而且重点在于阐明从这些局限性很大的模型出发能够得到的信息量有多少。最后一章，以非常简单的方式对单次碰撞化学的动态学进行了分析。建立在经典力学、共线碰撞几何学及简单势能面之上的模型，能够解释化学反应性的许多特征。

在阐述理论的同时，我尽量给出推导过程以便于理解。但都有意地略去了某些中间步骤。我认为，学生们只有一步一步地研究这些过程，才能掌握其内容。所选的例子只是为了阐明一般原理，所以并不详尽。附在每章后面必要的习题是对各章内容的进一步说明。

虽然内容的安排和传统方式不同，但各个章和不少节在很大程度上是独立的。教师可根据自己的愿望以任何顺序来安排它们。

感谢那些帮助过我的人们。首先是我的同事迈切尔·亨奇曼 (Michael Henchman) 和肯尼思·库斯丁 (Kenneth Kustin)。他们帮我澄清了一些概念，并提出了他们自己的见解。没有他

们的帮助，本书是无法完成的。评论家劳伦斯·丁·帕克赫斯特 (Lawrence J. Parkhurst) 及罗伯特·E·怀亚特 (Robert E. Wyatt) 提出了许多有益的、颇有见地的意见。柏兰地斯 (Brandeis) 大学的学生们也给了很大的帮助，特别是指出了容易误解和不够清楚的段落。最后我还要感谢伊万杰琳·P·古德温 (Evangeline P. Goodwin) 迅速而准确地帮我打字，还有弗吉尼亚·G·斯蒂尔 (Virginia G. Steel) 为本书贡献了其熟练的制图技术。

P·C·乔丹

符 号

在教材中只用到一次的符号不列入此表中。常用数学函数也不包括在内，同时也不包括那些只在推导中间出现的量。大写字母排在小写字母之前，希腊字母排在最后。

A	阿累尼乌斯 A 因子，反应亲和力，激励传递反应中的能量受体
ABC	非线性分子主惯性矩的乘积
C_i	第 i 组元的克当量浓度
C_v	恒容热容
D	激励传递反应中的能量授体
D	第十章动态模型的离解能
D_i	第 i 组元的扩散系数
E	能量
E_a	阿累尼乌斯活化能
E	电场
F	法拉第常数
$F_A(c) =$	
$F_A(u, v, w)$	A 分子的三维速度分布函数
$F_A(c)$	A 分子的速率分布函数，
$\Delta G^\ddagger$	吉布斯活化自由能
$G_x(u)$	分子通量的 x 分量，作为速度的 x 分量的函数)
$\Delta H^\ddagger$	活化焓
I	离子强度，线性分子的惯性矩

I_A	A 分子束强度
$I(\nu)$	在频率为 ν 时的归一化荧光强度
$I(\lambda, x)$	在波长为 λ 时与位置有关的强度
$I_A(x)$	A 分子束与位置有关的强度
J	转动量子数
J_i	第 i 组元的扩散通量
J_q	热通量
$K(T), K(T, p),$ $K(T, p, I)$	平衡常数
K^*	活化反应平衡常数
K_m	米切利斯常数
M	总质量
M_A	A 的分子量
N_0	阿佛加德罗数
N_A	A 的粒子数
N^*	假设的活化络合物的粒子数
$N(e_\alpha)$	在特定自由度下能量为 e_α 活化分子在第 α 个自由度中的态密度
P_x	x 方向上的动量通量
$P(e)$	能量 e 的状态几率密度
Q	反应中每摩尔释放的焓
Q_A	物质 A 的摩尔配分函数
Q^*	活化络合物的约化摩尔配分函数
$Q(e, i, j),$ $Q(e), Q(E)$	作为分子状态 i 、 j 、碰撞能 e 或摩尔碰撞能 E 的函数的反应截面

$\partial^2 Q(e, \theta, \phi) / \partial \theta \partial \phi$	在立体角 θ, ϕ 内散射的碰撞能量为 e 的分子的微分截面
R	气体常数, 总反应速度
$R_f(R_r)$	正(逆)反应速度
S_i	电子多重态中的第 i 个单重态 $\Delta S^\ddagger$ 活化熵
T	绝对温度
T_i	电子多重态中的第 i 个三重态
U_A	A 分子的位能
V	体积, 酶催化反应的极限速度
V_{coll}	交叉分子束的碰撞体积
$\Delta V^\ddagger$	活化体积
X, Y	第十章动态模型中共线运动的相对坐标
Y_i	表示第 i 作用物的符号
$[Y_i]$	第 i 作用物的浓度
Z_A	A 分子的总碰撞频率
a_i	第 i 组元的活度
a^*	活化络合物的假设活度
b	碰撞参数
c	分子速率
c_0	光速
c_i	第 i 组元的浓度
$\mathbf{c}_i$	第 i 个粒子的速度
$\mathbf{c}_M$	质心速度
$\bar{c}_V$	分子的恒容热容
$d(d_{AB})$	($A-B$ 碰撞时的) 刚球直径
e	电子电荷, 每摩尔的能量

$\text{erf}(x)$	误差函数
$f_A(c)$	A 分子的三维速度分布 (为速率的函数)
f	作用于粒子的摩擦力
g_α	第 α 个自由度的简单因子
h	普朗克常数
j_i	由第 i 个离子提供的电流密度
k	玻尔兹曼常数, 反应速度常数
$k^{(n)}, k_{\pm n}$	反应速度常数
k_d	不可逆分解反应的速度常数
$k_{diff}(k_{dis})$	扩散控制反应中的缔合 (离解) 反应速度常数
$k_\infty(k_0)$	高 (低) 压单分子分解反应的极限速度常数
$k(\epsilon)$	与能量有关的反应速度常数
m_e	电子质量
m_i	第 i 个粒子的质量
n_i	第 i 个组元的数密度
n^*	活化络合物的假设数密度
p	压力
p_i	第 i 个组元的分压
$p(x)$	分子束与位置有关的散射几率
$p(b, \epsilon, i, j),$ $p(b, \epsilon)$	作为分子状态 i 、 j 、碰撞能量 ϵ 与碰撞参数 b 的函数的反应几率
q_A	A 分子配分函数
q^*	活化络合物的约化分子配分函数
q_α	第 α 个独立自由度的配分函数

r	球极坐标系中的距离
r_a	反应序列中第 a 步骤的速度
r_i	第 i 个粒子的位置
r_M	质心位置
t	时间
u	速度的 x 分量, 电场中的淌度
$u(r)$	分子间位能函数
v	速度的 y 分量, 摩尔体积, 酶催化反应中的反应速度, 振动量子数
v	在外场中的漂移速度
w	速度的 z 分量
x, y	第十章动态模型中等价粒子的位置分量
x, y, z	直角坐标系中的位置分量
z_i	第 i 个离子的电荷
$z_A(c)$	每个 A 分子的与速度有关的碰撞频率
$\Gamma(x)$	伽马函数
Δ	第十章动态模型的反应放能或吸能度
$\Delta_i(\Delta_i^0)$	第 i 个电解质(无限稀释)的当量电导(率)
ψ	与时间和空间有关的波函数
$\alpha_i(\lambda)$	第 i 组元在波长 λ 处的摩尔吸收系数
β	$1/kT$, 第十章动态模型中表征质量比的角度
r	向环境散失热的热偶合常数
r_i	第 i 个组元的活度系数
γ^*	活化络合物的假设活度系数
$\gamma(\lambda)$	在波长 λ 处每单位长度的光衰减系数

ε	分子能量，介电常数，林纳德-琼斯势中的能量参数
ε^*	在活化络合物理论中每个分子的经典位垒高度
$\varepsilon_i(\nu)$	第 i 组元在频率 ν 时的摩尔消光系数
η	切变粘度
θ	球极坐标系中的极角速度，球极坐标系中的极角，折射率，第十章动态模型中表征能量配分的角度
θ_i	因第 i 组元的吸附造成的部分表面复盖
κ	热导率，透射系数
κ_i	第 i 个弛豫过程的衰减常数
λ	波长，独立动力学过程的衰减常数
λ_A	物质 A 的平均自由程
$\lambda_i(\lambda_i^0)$	第 i 种离子的当量电导（率）（无限稀释）
μ_i	第 i 种组元的化学位
$\bar{u}_i$	第 i 种组元的电化学位
μ_{ij}	粒子 i 与 j 相对运动的约化质量
ν	频率
ν_A	化合物中 A 型原子的数目
ν_i	第 i 种作用物的化学计量系数，第 i 个正则模的振动频率
ν^*	在反应剖面峰部由曲率定义的频率
$\xi(t)$	与时间有关的反应度
$\xi(e)$	单分子反应理论中的损耗因子
ξ_i	第 i 种组元的质量密度
$\rho_i(E)$	电子态 i 在能量 E 时的量子能级密度

$\rho_x(u)$	一维速度分布
σ	比电导, 刚球碰撞直径, 林纳德-琼斯势的长度参量, 分子的对称数
$\tau(\lambda)$	光激励态的本征寿命
ϕ	球极坐标系中的水平角速度, 球极坐标系中的水平角, 折射角
ϕ_λ	波长为 λ 时的量子产率
$\phi_f(\phi_p)$	荧光(磷光)量子效率
π	球极坐标系中的极角
ψ	电势, 空间相关的波函数
ω	动力学过程的振荡频率, 球极坐标系中的水平角

目 录

符号

第一章 气体分子运动论(平衡).....	1
1.1 引言.....	1
1.2 麦克斯韦-玻尔兹曼速度分布	2
1.3 压力的确定.....	8
1.4 麦克斯韦分布特点.....	11
1.5 分子流和气体隙透.....	17
习题.....	18
一般参考文献.....	20
第二章 气体分子运动论(传递).....	21
2.1 引言.....	21
2.2 平均自由程.....	22
2.3 碰撞频率.....	24
2.4 宏观传递方程.....	30
2.5 传递方程的解.....	32
2.6 传递过程的运动论及局部平衡假设.....	36
2.7 简化的传递理论: 稀薄的刚球气体模型.....	37
2.8 和实验的比较.....	43
附录 雅可比坐标变换方法.....	54
习题.....	55

一般参考文献	58
第三章 电解质导电与扩散	60
3.1 引言	60
3.2 溶液中的离子导电(复习)	61
3.3 能斯特-爱因斯坦方程	65
3.4 电解质的扩散	68
3.5 司托克斯 (Stokes) 定律和 λ° 的微观解释	69
3.6 H^+ 与 OH^- 在水中的淌度	74
3.7 Λ 和浓度的关系	76
3.8 维恩效应	80
习题	82
一般参考文献	85
第四章 速度方程的建立	86
4.1 引言	86
4.2 化学计量、速度方程及机理	87
4.3 基元速度方程与质量作用定律	89
4.4 反应级数与反应分子数	93
4.5 细致平衡原理	94
4.6 确定速度方程的实验方法	96
4.7 积分速度方程——一级反应	103
4.8 孤立变数法	105
4.9 弛豫法	108
4.10 由数据确定速度方程 ——两个例子	113