

高等学校教学参考书

郑重知 主编

不可逆热力学 及现代反应动力学导论

上册

高等教育出版社

内 容 简 介

本书分上、下两册。

由不可逆热力学及反应动力学两个相互联系的部分组成。上册讨论不可逆热力学由经典可逆热力学过渡到不可逆热力学,由统计热力学基础进入非平衡统计热力学。置有非平衡系统的动力学理论基础一章为讨论动力学打下热力学的理论基础。讨论反应动力学不局限于常温和高温的化学反应动力学,还涉及超高温(即热核反应)动力学,为较全面讨论反应动力学并为正确认识热力学第二定律的适用范围打下科学基础。讨论链锁反应不局限于化学的反应链锁,还涉及热核链锁、核链锁及激光是以光子为中心的支链反应的本性。由此引出激光原理、激光器理论及激光光化学原理及其应用前景。

下册讨论化学反应动力学及动态学,兼顾宏观和微观两方面,并以微观反应动力学及非线性热力学在动力学上的应用为主。

本书可作化学系物理化学专业高年级学生和研究生教材,并可作大学化学系教师、及有关专业科技研究人员的参考书。

高等学校教学参考书

不可逆热力学及

现代反应动力学导论

上 册

郑 重 知 主 编

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 15.625 字数 375,000

1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷

印数 0,001—2,250

书号 13010·01337 定价 3.20 元

前 言

反应有多种，除常见的化学反应外，主要还有光化学和激光化学反应、电极反应、核反应和热核反应等。其中热核反应与化学反应最相似，都是热反应。化学反应一般是常温和高温下的反应，热核反应是超高温反应。它们都是由热运动所引起的物质质点之间的反应。它们既有共同规律性，也有特殊规律性。

一般地说，反应的共同规律性用不可逆(或非平衡)热力学来研究，特殊规律性用反应动力学来描述。把二者结合起来是现代热力学与反应动力学发展的新趋势。有的作者将反应动力学放在不可逆热力学中讲，有的作者将不可逆热力学放在反应动力学中讲，也有的作者认为不可逆热力学是对反应动力学理论的新贡献。总之，不可逆热力学沟通了物理化学的热力学和动力学的两大部门，成了这两大部门之间的桥梁。不可逆热力学需要反应动力学，反应动力学也需要不可逆热力学，把二者结合起来是很自然的，相得益彰的。

由于化学反应与热核反应是在不同的温度下发生的热反应，它们除了具有热力学的共同规律性外，还具有不少动力学的共同性(当然也具有动力学的特殊性)。它们的共同性主要有：

(1) 它们都是由持续不断的热运动所引起的质点与质点之间的相互碰撞而起的反应。

(2) 热运动质点都有穿透位垒的隧道效应，即反应质点在能量上不一定要超越位垒，不能超越位垒而穿透位垒也能发生反

应。

(3) 反应速度对温度都有强烈的依赖关系。

(4) 强吸能反应比放能反应速度对温度的依赖关系更大。温度升高时强吸能反应的速度比放能反应的速度增高得更快，温度降低时强吸能反应的速度比放能反应的速度减低也更快。热核反应是这样，化学反应也是这样。

据此，现代反应动力学应将化学反应动力学与热核反应动力学相互结合沟通起来，打破二者之间的传统界限，使它们在理论上互相渗透，在处理方法上也互相参照。

化学反应与热核反应的共同规律性，是它们可以相互结合成为反应动力学的理论基础。分析对比它们的共性和异性，既可简化处理，又可加深认识发现问题，指出解决问题的途径。

化学反应动力学与热核反应动力学相结合，也是现代反应动力学发展的客观要求，现代反应动力学不应局限于常温与高温的反应，还应涉及超高温的反应。否则，就反应动力学而言将是不全面的，尤其是七十年代以来激光与化学及热核相结合大大推动了化学及热核反应研究工作的发展。在这一新的形势下把它们结合起来更有必要，讨论尤感方便。这对于教学与科研都是有利的。

化学反应动力学与热核反应动力学及激光三者相结合，形成的反应动力学，发展前途是宽广的。它与孤立的化学反应动力学或热核反应动力学相比，大有“山穷水尽疑无路，柳暗花明又一村”的感觉。

反应动力学和不可逆热力学是反应工程学的理论基础，热核反应动力学是热核聚变和核天体物理的理论基础。激光与化学及热核相结合而发展起来的激光化学、激光催化、激光分离、激光同位素分离、激光热核聚变等等，对四化建设的关系是不言而喻的。

四个现代化需要它们的发展，它们的发展也会促进四个现代化的进程。

郑重知

1982年3月

自序

本书是依照前述两个相结合（即热力学与化学反应动力学及热核反应动力学相结合；化学反应与热核反应及激光相结合）的体系编写而成的。

这个体系的形成由来已久，它是本书主编长期从事热力学、反应动力学、核科学的研究工作和教学工作逐步形成起来的。过去一直把它作为我个人做学问做研究的一种方法，未敢公诸于世。1979年在同行们的支持和鼓励之下才相继在大连市化学会，在苏州的全国高师物理化学教材和实验审稿会议，在上海华东师大科学会议上提出向同行们汇报（修改稿见华东师大《一九七九年校庆论文选》）。现趁这个机会又做了一些增改，并作为《前言》连同本书，提请读者指正，供读者参考。

本书分上册和下册，包括第一部、第二部和第三部。上册包括第一部和第二部，下册由第三部构成。

上册的第一部名为《不可逆热力学及热核反应动力》，从热力学第二定律开始，讲第二定律时由可逆热力学过渡到不可逆热力学；讲统计热力学时由平衡统计热力学过渡到非平衡统计热力学。在讨论的过程中指出可逆热力学的局限性和不可逆热力学发展的必然性，指出不可逆热力学解答了可逆热力学所不能解答的一系列问题，尤其是生物体和天体的生存、发展及演化问题；指出热力学与天然热核反应动力学相结合试图解答热力学上长期存在的关于宇宙发展的著名争论问题，从而如实地恰如其份地说明了热力学第二定律的适用范围，体现了热力学与热核反应动力学相结合

的必要性和重要性。最后介绍人工热核聚变,包括激光热核聚变在内。

上册的第二部名为《链锁反应和激光光化学》,紧接着上册第一部的热核反应动力学,介绍核的、热核的和化学的链锁反应及支链反应和爆炸,并在讨论过程中把热核反应动力学与化学反应动力学结合在一起,不必在讨论一类反应动力学之后另起炉灶讨论另一类反应动力学。这样做,既简化了处理又便于读者分析对比掌握这两类反应的共性和异性(指动力学规律性)。然后引出激光,并以链锁和支链反应的共同规律性把核的、热核的、化学的和激光的链锁统一起来。进而介绍各种激光器及激光在化学上的应用及其发展前景和探索途径。激光光化学方兴未艾,前途无量。

上册作此安排体现了热力学和动力学、化学反应与热核反应及激光相结合的客观必要性,以及它们的结合将对科学的发展起到它们各自独立时所不能起的作用,等等。

下册(第三部)《化学反应动力学》,兼顾宏观和微观化学反应动力学,但以讨论分子反应动态学、化学反应的量子理论等微观反应动力学及化学振荡和非线性不可逆热力学在化学动力学上的应用为主。用以激发读者对化学反应的“如何”和“为何”两方面的求知欲,为他们研究反应动力学打下理论基础。

全书在阐述过程中注意到在适当的场合对我国的科学技术现代化提出相应的建议,供读者和有关方面参考。

本书上、下二册,既是相互联系的,又是相对独立的。按其内容这二册可分别作下列用处:

上册可作化学系的物理化学、热力学和反应动力学,物理系的理论物理、核物理和天文系的天体物理或核天体物理的参考书及物理化学(或化学物理)专业研究生的教材。

下册可作化学系教师及高年级学生的参考书及物理化学专业研究生的教材。

本书的主要内容曾作为华东师大化学系《不可逆热力学及现代反应动力学》选修课,及“不可逆热力学及现代反应动力学”研究生专业课程的教材。实践验证了它的教学效果。

本书上册参加编著的同志及其所分担的任务如下:郑重知(第一章、第二章一部分、第三章一部分、第六章、第七章、第八章、第九章、第十章、第十一章、第十二章、第十三章、第十四章)。赵成大(第五章一部分)。徐文柳(第二章一部分、第三章一部分)。朱宏雄(第四章、第五章一部分)。全书由郑重知主编。

本书是在各地同行,华东师范大学以及参加本书具体工作的同志们的支持和督促之下编写完成的。在此谨向他们表示衷心的感谢。

本书上册承金家骏、袁运开两位教授审阅,对他们所提宝贵意见表示感谢。上册第二章及第三章还承张瑞琨教授提建设性意见,一并致谢。

本书承美国麻省理工学院化学系著名激光光化学家 J. I. Steinfeld 教授最近从美国寄赠不少最新资料,包括他自己与英国剑桥大学物理化学系 J. S. Francisco 教授、麻省理工学院化学系教授 S. A. Joyce, D. Harradine, F. R. McFeely, B. Roop 等合作研究的关于阐述激光光化学新成就的尚未发表的手稿和已发表的论文,以及联邦德国马克斯-普朗克研究所关于激光光化学在化工应用上的最新简报,供本书第二部编写参考之用。对他的热情支持表示感谢。

本书编写时间仓促,又限于水平,不当之处,错误之处,请读者指正。

作者希望本书的出版将有利于教学、有利于科研、有利于不同学术观点的交流、有利于科学技术的发展。

郑重知

1983年11月

目 录

第一部 不可逆热力学及热核反应动力学

第一章 热力学第二定律	3
§ 1.1 热力学第二定律的说法及其含义	3
§ 1.2 熵	5
1.2.1 什么是熵?	5
1.2.2 什么是与熵相联系的能量本性? 等温可逆过程中的熵变 $\Delta S = \frac{Q_r}{T}$...	7
1.2.3 不可逆过程中 $\Delta S > \frac{Q}{T}$	8
§ 1.3 熵变的计算	10
1.3.1 可逆过程中熵变的计算	10
1.3.2 不可逆过程中熵变的计算	12
§ 1.4 熵增原理	17
§ 1.5 自由能	20
§ 1.6 热力学可逆性与不可逆性、能量耗散、各种热力学判据的解释 ...	24
§ 1.7 各种热力学判据的基础是 $d_1 S \geq 0$	27
§ 1.8 自由能变化的计算	29
§ 1.9 理想气体在等温过程中作功的内因分析	30
§ 1.10 熵产生与过程不可逆性的量度	33
§ 1.11 开放系统的熵变	35
§ 1.12 化学位	38
§ 1.13 有些状态函数之间的关系	41
§ 1.14 偏摩尔量	44
§ 1.15 逃逸倾向与偏摩尔自由能	46
§ 1.16 化学反应的亲合力	48
§ 1.17 偶合反应	50
第一章参考文献	52
题目	53
第二章 不可逆过程热力学	56

§ 2.1	导言	56
§ 2.2	熵产生、不可逆过程自发进行的内因分析	59
§ 2.3	不可逆过程自发进行的内因分析(续)	62
§ 2.4	流和力之间的关系、不可逆过程的线性区域	65
§ 2.5	昂色格倒易关系	66
§ 2.6	不可逆过程的非线性区、局域平衡假设	69
§ 2.7	质量平衡方程	70
§ 2.8	熵平衡方程	74
§ 2.9	普遍发展判据	77
§ 2.10	最小熵产生原理	80
§ 2.11	普遍发展判据的进一步讨论, 超熵产生	82
§ 2.12	非平衡态的稳定性, 耗散结构	85
	第二章参考文献	88
	题目	88
第三章	非平衡系统的动力学理论基础	90
§ 3.1	引言	90
§ 3.2	线型稳定性原理	90
§ 3.3	分枝理论初步	93
§ 3.4	三分子模型	98
§ 3.5	稳恒态耗散结构	106
§ 3.6	时间周期性耗散结构, 化学振荡	117
	第三章参考文献	121
第四章	统计热力学基础	122
§ 4.1	相空间、微观态和宏观态	123
§ 4.2	几率和分布	125
§ 4.3	平均值和涨落	127
§ 4.4	玻耳兹曼分布定律	129
§ 4.5	热力学的统计意义	133
§ 4.6	不可逆过程的统计解释	136
§ 4.7	昂色格-卡西米尔倒易关系的一般表述	138
§ 4.8	联合几率、条件几率、高斯分布的散差	139
§ 4.9	微观可逆性、细致平衡原理	142

§ 4.10 倒易关系的建立	143
第四章参考文献	145
题目	145
第五章 非平衡统计力学及非平衡统计热力学初步	148
§ 5.1 非平衡状态	148
§ 5.2 兰格文方程、福克-普朗克方程	149
§ 5.3 线性响应理论	154
§ 5.4 应用举例	160
5.4.1 振动磁场的线性响应和磁化率	160
5.4.2 振动电场的线性响应和电导率	162
§ 5.5 涨落在形成耗散结构过程中的作用	163
§ 5.6 马尔柯夫过程	164
§ 5.7 主方程	165
§ 5.8 福克-普朗克方程, 生成函数法	167
§ 5.9 非线性主方程	172
§ 5.10 三分子模型的耗散结构	174
第五章参考文献	180
附录 5-I 泊松分布	182
附录 5-II 斯特令公式	182
附录 5-III 细致平衡原理	183
第六章 超高温反应动力学、自然界大规模的天然热核反应 及其机理	186
§ 6.1 热力学与热力学的关系及区别, 什么是热核反应动力学?	186
§ 6.2 放能热核反应与吸能热核反应	188
§ 6.3 吸能热核反应及吸能核反应的阈能	190
§ 6.4 热核反应的速度	193
§ 6.5 放能热核反应的速度公式的推导	199
§ 6.6 强烈吸能热核反应的速度公式的推导	201
§ 6.7 热核反应动力学的研究方法	204
§ 6.8 自然界大规模的天然热核反应 I——主序星中的氢燃烧及其 机理	205
§ 6.9 自然界大规模的天然热核反应 II——重质晚期恒星中的氦、	

碳、氧燃烧	209
§ 6.10 自然界大规模的天然热核反应 III——重质恒星末期的热核反应及其机理	212
§ 6.11 氢-氦循环的观察的、实验的和理论的证据	216
第六章参考文献	221
题目	223
附录 6-I 位垒穿透几率	225
附录 6-II	228
第七章 氢-氦循环及其应用	229
§ 7.1 引言	229
§ 7.2 重质恒星演化末期中心区的温度、热核反应及机理的确定	230
§ 7.3 氢-氦循环和重质恒星的演化	238
§ 7.4 氢-氦循环学说在自然科学上的应用	240
7.4.1 氢元素的起源问题	240
7.4.2 超新星问题和中子星、脉冲星的起源问题	241
7.4.3 超高温有无极限的问题	242
7.4.4 放射到太空中去的热是否可以重新利用的问题	244
7.4.5 对宇宙“热死论”的评论和热力学第二定律的适用范围	245
第七章参考文献	247
题目	249
附录 7-I 恒星中心温度的快速算法	250
第八章 人工热核聚变及其机理	254
§ 8.1 氢弹反应及其机理	254
8.1.1 氢弹装置及反应	254
8.1.2 氢弹爆炸的反应机理	256
§ 8.2 关于可控热核反应的研究	257
8.2.1 可控热核聚变的原理及难点	258
8.2.2 劳生判据	259
8.2.3 几种磁约束的实验装置简介	259
8.2.4 惯性约束——激光热核聚变	261
§ 8.3 可控热核反应系统的功率密度和质点密度	265
§ 8.4 热核反应系统的最低温度和热核爆炸	269
§ 8.5 可控热核反应的机理	273

§ 8.6 激光热核聚变的反应全过程	274
8.6.1 激光分子毁坏	276
8.6.2 多光子电离的速度	277
8.6.3 阈强度及激光武器	279
§ 8.7 高温高密高压下的等离子体的热力学性质	280
第八章参考文献	282

第二部 链锁反应及激光光化学

第九章 链锁反应	287
§ 9.1 Li^6D 热核链锁反应	287
§ 9.2 He-He 热核链锁反应	288
§ 9.3 氢-溴热反应链锁	289
§ 9.4 氢-溴光化反应链锁	293
§ 9.5 其他氢-卤反应	297
§ 9.6 自由基链锁	300
§ 9.7 赖斯-赫茨菲尔德机理	301
9.7.1 碳化氢的热分解	301
9.7.2 醚的热分解	302
9.7.3 乙醛的热分解	303
9.7.4 有机化合物热分解动力学机理的一般讨论	304
§ 9.8 关于链锁反应的一般讨论	307
第九章参考文献	310
第十章 支链反应与爆炸	311
§ 10.1 链锁反应的实验特征	311
§ 10.2 爆炸的基本理论	315
10.2.1 支链爆炸理论	316
10.2.2 热爆炸理论	318
§ 10.3 起爆弹的裂变是典型的支链反应	322
§ 10.4 核反应堆中裂变链锁反应的控制	323
§ 10.5 其它支链反应	327
§ 10.6 氢-氧支链反应	328
10.6.1 在第一极限或低压力时氢-氧反应的机理	329

10.6.2 在第二极限时氢-氧机理的控制步骤	331
10.6.3 第三极限的解释	332
§ 10.7 一氧化碳-氧反应	333
§ 10.8 激光是以光子为中心的支链反应	334
第十章参考文献	334
第十一章 激光原理、从不可逆热力学及反应动力学观点	
讨论	336
§ 11.1 导言	336
§ 11.2 受激辐射、受激吸收及自动辐射	336
§ 11.3 抽运与粒子数反转、耗散结构的形成	338
§ 11.4 抽运的方案	340
§ 11.5 三能级和四能级激光器简述	341
§ 11.6 二氧化碳激光器原理	341
§ 11.7 化学激光原理	343
§ 11.8 化学传递激光原理	345
§ 11.9 准分子激光原理	346
§ 11.10 激光器、耗散结构的实例	349
§ 11.11 激光器的基本理论	351
第十一章参考文献	353
第十二章 激光光化学原理及在工业上的应用前景	
§ 12.1 激光光化学反应	355
§ 12.2 三氯化硼-乙炔的激光引发反应	357
§ 12.3 三氯化硼-氢的激光引发反应	358
§ 12.4 氨的激光分解	358
§ 12.5 六氟化硫-氢的激光引发反应	359
§ 12.6 氟代甲烷与氙原子的激光引发反应	360
§ 12.7 氯化氢与氢原子的激光引发反应	361
§ 12.8 氯化氢与溴等原子的激光引发反应	362
§ 12.9 四氟化肼-一氧化氮的激光引发反应	364
§ 12.10 四氟化肼-二硫十氟化物的激光引发反应	366
§ 12.11 激光催化和激光催化链锁反应、激光在合成化学应用上的 前景	367

§ 12.12	激光催化反应的控制	372
§ 12.13	吸收与反应	376
§ 12.14	敏化剂的作用	378
§ 12.15	热化学反应与光化学反应	380
§ 12.16	利用醋酸乙酯和异丙基溴化物的混合物区分激光引发反 应 与热反应	382
§ 12.17	含硅有机化合物的红外光化学	385
§ 12.18	从激光引发反应制可烧结耐高温陶瓷细粉、吸收系数的测定	390
§ 12.19	激光光化学在工业上应用前景的小结——激光引发表面 反应对表面蚀刻的应用	394
第十二章参考文献		399
第十三章 激光分离及激光同位素分离		404
§ 13.1	导言	404
§ 13.2	激光分离法提纯气相物质	404
§ 13.3	激光同位素分离	405
§ 13.4	同位素谱移	406
§ 13.5	两步光解法	408
§ 13.6	预先光解法和激发分子反应法	410
§ 13.7	多原子预先光解法	413
§ 13.8	多光子红外光解法	415
§ 13.9	同位子富集动力学	417
§ 13.10	各种激光光化学同位子分离法的比较	419
§ 13.11	选择性多步光电离	424
§ 13.12	两步光电离的动力学	425
§ 13.13	激光同位素分离的工程学	427
§ 13.14	激光轴同位素分离法	428
§ 13.15	氙的富集	432
第十三章参考文献		435
第十四章 激光在反应动力学中的一些其它应用		438
§ 14.1	多光子解离的实验结果及理论探讨	438
§ 14.2	反应力能学	442

14.2.1	反应的阈能	443
14.2.2	放能的方式	446
14.2.3	能的消耗	447
§ 14.3	一氧化氮与振动激发的臭氧之间的反应对温度的依赖性	449
§ 14.4	激光特定反应对热反应	451
14.4.1	激光热分解与激光催化分解	452
14.4.2	激光引发异构化反应平衡的控制实例	454
14.4.3	双分子激光催化反应及激光对键的特定反应	456
§ 14.5	激光控制的单分子和双分子反应	458
14.5.1	共振过程	459
14.5.2	激光光催化过程	460
14.5.3	激光辐射对异相催化反应的影响	462
§ 14.6	固态的红外激光光化学与基质孤立技术	464
§ 14.7	微观非平衡	468
§ 14.8	明细速度常数	471
§ 14.9	明细平衡常数	472
§ 14.10	能量配置和能量消耗	473
§ 14.11	移动能的作用	474
	第十四章参考文献	475
	上册补充读物简介	478