

基础化学动力学

(美) H. 艾林 S. H. 林 S. M. 林 著

科学出版社

基础化学动力学

〔美〕 H. 艾林 S. H. 林 S. M. 林 著

王作新 潘强余 译

严继民 校

0643.15



C389517

内 容 简 介

本书在量子力学和分子散射理论的基础上较全面地介绍了基础化学动力学——分子动力学的理论及其应用,着重讨论了有关的基本理论。

本书共九章。前四章讲述分子动态学的基本概念、理论 and 处理方法。后五章讲述基本理论在热反应、激发态反应以及凝聚相反应中的应用。附录给出所需的一些数学知识,并备有习题。

本书可供高等学校化学及有关专业的高年级学生、研究生、教师和科研人员参考。

H. Eyring S. H. Lin S. M. Lin
BASIC CHEMICAL KINETICS
John Wiley & Sons, 1980

基 础 化 学 动 力 学

〔美〕 H. 艾林 S. H. 林 S. M. 林 著

王作新 潘强余 译

严继民 校

责任编辑 白明珠

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 4 月 第 一 版	开本: 850 × 1168 1/32
1984 年 4 月 第一次印刷	印张: 15 3/4
印数: 0001—9,150	字数: 415,000

统一书号: 13031 · 2516

本社书号: 3455 · 13—4

定价: 2.90 元

前 言

本书是 S. H. Lin 和 H. Eyring 讲授化学动力学课程时写成的,希望供大学高年级学生、研究生和科研人员阅读。讲述以基本原理为主,各部分尽可能自成体系。既介绍经典处理法也介绍量子处理法,便于进行比较。为了帮助读者领会本书所包含的内容,书后安排了一些习题。鉴于近年来光化学、光物理学和光生物学的飞速发展,用两章介绍了这些领域内的基元过程。凡理论推导过长而不能详细介绍之处,都开列了有关的文献,以便弥补这方面不足。

H. 艾 林

S. H. 林

S. M. 林

目 录

第一章 引论	1
1.1 分离变量法	1
1.2 行列式法	3
1.3 Laplace 变换法	6
1.4 其它方法	10
1.5 稳态近似和平衡近似	13
参考文献	21
第二章 势能面	22
2.1 电子运动和核运动的分离	22
2.2 价键法	26
2.2.1 London 方程	26
2.2.2 London-Eyring-Polanyi 法	30
2.2.3 London-Eyring-Polanyi-Sato 法	32
2.2.4 改进的 London-Eyring-Polanyi 法	32
2.3 几种体系的势能面	43
2.3.1 $H + H_2$ 反应	43
2.3.2 $K + NaCl$ 反应	53
2.3.3 甲醛的势能面	56
2.3.4 其它体系	59
2.4 反应动力学中的对称性规则	62
2.4.1 一般理论	62
2.4.2 双分子反应	65
2.4.3 单分子反应	72
参考文献	77
第三章 碰撞动力学	81
3.1 两体碰撞的经典力学	81

3.1.1 中心力场中的运动	81
3.1.2 偏转函数和碰撞轨迹	83
3.1.3 微分碰撞截面和总碰撞截面	88
3.1.4 小角度散射近似	90
3.1.5 CM-LAB 坐标系之间的变换	93
3.1.6 经典力学的极限	95
3.2 量子力学	96
3.2.1 引论	96
3.2.2 分波法	97
3.2.3 Born 近似	100
3.2.4 半经典近似	102
3.3 分子体系的低能弹性散射	106
3.3.1 引论	106
3.3.2 虹散射	107
3.3.3 小角度和辉散射	111
3.3.4 成轨	116
3.3.5 总弹性碰撞截面	118
3.3.6 分子间力	122
参考文献	123
第四章 过渡态理论	125
4.1 引论	125
4.2 基元反应速率的计算	126
4.3 Lagrange 方程	128
4.4 Hamilton 正则方程	130
4.5 小振动的理论	132
4.6 统计热力学	134
4.7 配分函数	140
4.8 在直线上三原子碰撞行为的形象化	147
4.9 势能面相交的 Zener-Landau 关系	152
4.10 势垒泄漏	154
4.11 衰竭动力学	156

参考文献.....	163
第五章 单分子反应.....	165
5.1 准平衡理论	165
5.2 $W(E)$ 和 $\rho(E)$ 的计算	168
5.2.1 配分函数反演法	168
5.2.2 Darwin-Fowler 法	173
5.3 准平衡理论的应用	180
5.3.1 单分子分解产物的平动能	180
5.3.2 准平衡理论在质谱上的应用	186
5.4 单分子反应的 RRKM 理论.....	194
5.5 RRKM 理论的应用	200
5.5.1 甲肼的异构化反应	200
5.5.2 另丁基自由基的分解	207
参考文献.....	210
第六章 分子反应动力学和双分子反应.....	213
6.1 分子反应动力学	213
6.1.1 引论	213
6.1.2 碰撞理论和反应动力学	214
6.1.3 反应截面和速率常数	216
6.1.4 能量的分配和能量的必要条件	220
6.1.5 角动量的作用和质量效应	222
6.1.6 势能面和反应途径	227
6.2 几个充分研究过的反应的参数	230
6.2.1 实验方法	230
6.2.2 产物的能量分布	232
6.2.3 直接反应碰撞	235
6.2.4 碰撞络合物的生成及其衰变	238
6.2.5 反应截面随能量变化的关系	241
6.3 反应理论	242
6.3.1 曲线交叉模型: 鱼叉机理	243
6.3.2 光学模型分析	245
6.3.3 络合物的生成及其衰变的统计理论	248

6.4 过渡态理论	251
6.4.1 精细比速常数	251
6.4.2 反应截面和速率常数	255
6.4.3 非允许态的效应	260
参考文献	265
第七章 光化学的基元过程 (I)	267
7.1 引论	267
7.2 吸收和发射	268
7.3 无辐射跃迁	274
7.3.1 一般原理	274
7.3.2 温度效应	281
7.3.3 电子矩阵元	285
7.3.4 孤立分子中的无辐射跃迁	288
7.4 凝聚相中的能量传递	298
7.4.1 单态-单态和三重态-单态传递	299
7.4.2 三重态-三重态传递	302
7.4.3 温度效应, 能隙定律和同位素效应	303
7.4.4 应用	305
7.5 气体中能量的传递和猝灭	307
7.5.1 一般原理	308
7.5.2 单态-单态和三重态-单态传递	311
7.5.3 三重态-三重态传递	314
7.5.4 速率常数与碰撞截面之间的关系	315
7.5.5 应用	318
参考文献	320
第八章 光化学的基元过程 (II)	323
8.1 气体分子的能量传递	323
8.1.1 引论	323
8.1.2 跃迁几率	334
8.1.3 分子的能量传递	346
8.2 弛豫体系中与时间有关的行为	353
8.2.1 Liouville 方程	353

8.2.2	Pauli 方程	354
8.2.3	弛豫现象的主方程	356
8.3	凝聚相中的振动弛豫	360
8.3.1	排斥势模型	360
8.3.2	Born-Oppenheimer 耦合模型	370
8.3.3	两种模型的比较	377
8.3.4	分子转动对振动弛豫的影响	380
	参考文献	384
第九章	凝聚相中的反应	386
9.1	引论	386
9.2	液体中的反应——扩散控制动力学	386
9.2.1	Smoluchowski 边界条件	388
9.2.2	辐射型边界条件	390
9.2.3	相互作用分子间的反应	392
9.2.4	应用	396
9.3	发光的猝灭	401
9.3.1	Smoluchowski 边界条件	402
9.3.2	辐射型边界条件	404
9.3.3	应用	407
9.4	液体中的反应——反应控制动力学	415
9.4.1	过渡态理论	415
9.4.2	溶剂效应	420
9.4.3	压力效应	433
9.5	固体中的反应	437
9.5.1	复相反应	437
9.5.2	分解反应	447
9.6	速率过程的量子统计力学理论	450
9.6.1	一般原理	450
9.6.2	情况 I	452
9.6.3	情况 II	455
	参考文献	462
附录一	Laplace 变换	466

参考文献.....	470
附录二 最速下降法(鞍点法)	471
参考文献.....	474
附录三 RRKM 理论的随机模型	475
参考文献.....	476
附录四 习题	477
内容索引	493

第一章 引 论

本章简要介绍经常用以解化学动力学问题的一些基本数学方法。这些方法的应用是借解决某些特定反应问题加以说明的。我们还讨论稳态近似和平衡近似应用于反应动力学时的可靠性和限度。

1.1 分离变量法

按化学反应的质量作用定律



反应速率正比于反应物浓度之积

$$\text{速率} = k C_A^a C_B^b \quad (1.2)$$

其中 k 称为速率常数。反应速率可表示成 $-(dC_A/dt)$, $-(dC_B/dt)$, (dC_C/dt) 或 (dC_D/dt) , 这些表示法之间存在以下关系

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} \quad (1.3)$$

这里假定反应的计量关系仍由 (1.1) 式给出。

现在看一下最简单的情况



这时反应速率由下式给出

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a \quad (1.5)$$

此方程可用分离变量法解出

$$-\frac{dC_A}{C_A^a} = k dt \quad (1.6)$$

若 $a \neq 1$, 可对 (1.6) 式两边各自进行积分, 得

$$\frac{1}{a-1} \cdot \frac{1}{C_A^{a-1}} = kt + \frac{1}{a-1} \cdot \frac{1}{C_{A0}^{a-1}} \quad (1.7)$$

这里已假定 A 的初始浓度为 C_{A0} (即在 $t=0$ 时, $C_A = C_{A0}$)。类似地, 当 $a=1$ 时, 我们得

$$\ln C_A = -kt + \ln C_{A0} \quad (1.8)$$

或

$$C_A = C_{A0} \exp(-kt) \quad (1.9)$$

值得指出的是, (1.8) 式可借助 l'Hospital 法则由 (1.7) 式得出。

(1.7) 式表明, $1/C_A^{a-1}$ 对 t 的图是斜率为 $(a-1)/k$, 截距为 $1/C_{A0}^{a-1}$ 的直线。同理, (1.8) 式表明, $\ln C_A$ 对 t 的图是直线, 其斜率为 $-k$, 截距为 $\ln C_{A0}$ 。这些特点给我们提供了测定反应级数和速率常数的方法。对于由 (1.4) 式表示的一类反应而言, 存在有半寿期 $t_{1/2}$, 定义为反应物浓度降低到一半所需的时间, 若令 (1.7) 和 (1.8) 式中的 $C_A = \frac{1}{2} C_{A0}$, 可容易地将它求出来。当 $a \neq 1$ 时, 得

$$t_{1/2} = \frac{2^{a-1} - 1}{(a-1)k C_{A0}^{a-1}} \quad (1.10)$$

当 $a=1$ 时, 得

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1.11)$$

现在看一下 (1.1) 式的另一种简单情况



设 A 和 B 的初始浓度为 C_{A0} 和 C_{B0} , 在特定时刻则有 $C_A = C_{A0} - x$ 和 $C_B = C_{B0} - x$ 。因此, 这种情况下的反应速率可以写成

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dx}{dt} = kC_AC_B = k(C_{A0} - x)(C_{B0} - x) \quad (1.13)$$

对 (1.13) 式实行分离变量, 并将所得表示式化为部分分式, 得

$$\frac{dx}{(C_{A0} - x)(C_{B0} - x)} = \frac{dx}{C_{B0} - C_{A0}} \left(\frac{1}{C_{A0} - x} - \frac{1}{C_{B0} - x} \right) = k dt \quad (1.14)$$

它容易被积分,得

$$\frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \frac{C_{B0} - x}{C_{A0} - x} = kt + \frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad (1.15)$$

或

$$\frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \frac{C_B}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad (1.16)$$

(1.13) 式还可以利用关系式 $C_B = C_{B0} - C_{A0} + C_A$ 写成

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A(C_{B0} - C_{A0} + C_A) \quad (1.17)$$

然后将 $1/C_A(C_{B0} - C_{A0} + C_A)$ 化为部分分式再进行积分。(1.16) 式指出,对于(1.12)式给出的反应机理来说,其 $\ln(C_B/C_A)$ 对 t 的图是斜率为 $k(C_{B0} - C_{A0})$, 截距为 $\ln(C_{B0}/C_{A0})$ 的直线。注意,当 $C_{A0} = C_{B0}$ 时, (1.13) 式约化为(1.5)式 $a = 2$ 的情况,而且(1.16) 式应用 l'Hospital 法则能约化为(1.7)式。对(1.1)式的其它情况, 可作类似的讨论 (Benson, 1960; Cappellos 和 Bielski, 1972; Laidler, 1965)。

1.2 行列式法 (本征值法)

为了说明此法,我们考察下面的反应



其速率方程是

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_f C_A + k_b C_B \quad (1.19)$$

和

$$\frac{dC_B}{dt} = k_f C_A - k_b C_B \quad (1.20)$$

为了解此方程组,令

$$C_A = A_1 e^{-\lambda t}, \quad C_B = A_2 e^{-\lambda t} \quad (1.21)$$

由此得

$$\begin{aligned}(\lambda - k_f) A_1 + k_b A_2 &= 0 \\ k_f A_1 + (\lambda - k_b) A_2 &= 0\end{aligned}\quad (1.22)$$

(1.21) 式中的 A_1 , A_2 和 λ 是待定的. 为了使 A_1 和 A_2 有非平凡解, 必须有

$$\begin{vmatrix} \lambda - k_f & k_b \\ k_f & \lambda - k_b \end{vmatrix} = 0 \quad (1.23)$$

此式通常称为久期行列式, λ 称为此行列式的本征值. (1.23) 式的两个根是

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = k_f + k_b \quad (1.24)$$

因此, (1.21) 式的解为

$$\begin{aligned}C_A &= A_{11}e^{-\lambda_1 t} + A_{12}e^{-\lambda_2 t} \\ C_B &= A_{21}e^{-\lambda_1 t} + A_{22}e^{-\lambda_2 t}\end{aligned}\quad (1.25)$$

容易看出, 当 $\lambda = \lambda_1$ 时, 有

$$(\lambda_1 - k_f) A_{11} + k_b A_{21} = 0 \quad (1.26)$$

或

$$A_{21} = \frac{k_f}{k_b} A_{11} \quad (1.27)$$

同理, 当 $\lambda = \lambda_2$ 时

$$(\lambda_2 - k_f) A_{12} + k_b A_{22} = 0 \quad (1.28)$$

或

$$A_{22} = -A_{12} \quad (1.29)$$

将 (1.27) 和 (1.29) 式代入 (1.25) 式, 得

$$\begin{aligned}C_A &= A_{11}e^{-\lambda_1 t} + A_{12}e^{-\lambda_2 t} \\ C_B &= \frac{k_f}{k_b} A_{11}e^{-\lambda_1 t} - A_{12}e^{-\lambda_2 t}\end{aligned}\quad (1.30)$$

假设 $t = 0$ 时, $C_A = C_{A0}$ 和 $C_B = C_{B0}$, 则

$$\begin{aligned}C_{A0} &= A_{11} + A_{12} \\ C_{B0} &= \frac{k_f}{k_b} A_{11} - A_{12} = K A_{11} - A_{12}\end{aligned}\quad (1.31)$$

1) 原书将 $(\lambda_1 - k_f)$ 误印成 $(\lambda_1 + k_f)$. —译者注

其中 $K = k_f/k_b$, 是平衡常数. 解出 A_{11} 和 A_{12} , 得

$$A_{11} = \frac{C_{A0} + C_{B0}}{1 + K}, \quad A_{12} = \frac{KC_{A0} - C_{B0}}{1 + K} \quad (1.32)$$

所以, 解由下式给出

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{C_{A0} + C_{B0}}{1 + K} + \frac{(KC_{A0} - C_{B0})}{1 + K} e^{-(k_f + k_b)t} \\ C_B &= \frac{K(C_{A0} + C_{B0})}{1 + K} - \frac{(KC_{A0} - C_{B0})}{1 + K} e^{-(k_f + k_b)t} \end{aligned} \quad (1.33)$$

令 $t \rightarrow \infty$, (1.33) 式则简化为

$$C_{Ae} = \frac{C_{A0} + C_{B0}}{1 + K}, \quad C_{Be} = \frac{K(C_{A0} + C_{B0})}{1 + K} \quad (1.34)$$

显然, 它们表示的是 A 和 B 的平衡浓度.

化学动力学的主要目的之一是测定速率常数, 在上述可逆反应中, 含有两个需要测定的速率常数 k_f 和 k_b . 假设 $k_f C_{A0} > k_b C_{B0}$, 则反应从左向右进行, 直到平衡为止. 这时 A 的浓度随 t 减小, B 的浓度随 t 增大. 若采用测量 C_A 随时间 t 变化的情况来跟踪反应, 则从 $t \rightarrow \infty$ 时, C_A 的极限值 C_{Ae} 就可以得到条件 $C_{Ae} = (C_{A0} + C_{B0})/(1 + K)$, 因此, 可测定出平衡常数, 并从 $\ln(C_{A0} - C_{Ae})$ 对 t 的图的斜率求出 $k_f + k_b$. 这两个条件所提供的数据足以测定出 k_f 和 k_b .

上面讲述了用行列式解方程(1.19)和(1.20), 其实也可以用分离变量法解它们. 我们看到

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_B}{dt} = 0 \quad (1.35)$$

这表明 $C_A + C_B$ 是常数, 即

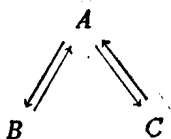
$$C_A + C_B = C_{A0} + C_{B0} \quad (1.36)$$

利用 (1.36) 式, 可以从 (1.19) 式消去 C_B , 得

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_f - k_b)C_A + k_b(C_{A0} + C_{B0}) \quad (1.37)$$

显然, 上式容易用分离变量法解出.

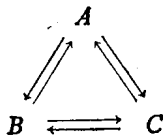
行列式法可用于解一级或准一级的速率方程组。若一组反应都是一级的,例如



于是可以得到三个本征值,其中之一将是零;这个本征值对应于平衡的情况。这时,比如 A 的浓度可以表示成

$$C_A = A_{11}e^{-\lambda_1 t} + A_{12}e^{-\lambda_2 t} + A_{13}e^{-\lambda_3 t} \quad (1.38)$$

其中 $\lambda_1 = 0$ 。 A_{11} , A_{12} , A_{13} , λ_2 和 λ_3 与初始浓度和四个速率常数有关。现在,如果我们采用测量 C_A 对 t 的关系来跟踪反应,就能测定 A_{11} , A_{12} , A_{13} , λ_2 和 λ_3 , 如果我们至少知道两个反应物的初始浓度,就能利用它们确定四个速率常数。在另一种情况下,一组反应



有六个需要测定的速率常数,而 C_A 仍由 (1.38) 式给出。这时,如果我们测量 C_A 对 t 的关系,即使知道了所有三个反应物的初始浓度,也只能得到关于 A_{11} , A_{12} , A_{13} , λ_2 和 λ_3 的五个关系式,其中包含六个未知的速率常数。换言之,在这种情况下,为了测出所有六个速率常数,需要进行其它独立的测量。

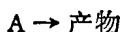
行列式法曾经用于研究振动弛豫对单分子反应(Lin 等, 1972; Lin 和 Eyring, 1974)和分子发光的影响(Lin, 1972),反应动力学的随机模型(Widom, 1974; Bartis 和 Widom, 1974)和动力学的 Ising 模型(Lacombe 和 Simha, 1974)。

1.3 Laplace 变换法

本节中我们介绍怎样使用 Laplace 变换法(见附录一)去解化

学动力学问题。

我们从考察下面反应开始



其速率方程为

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A \quad (1.39)$$

对 (1.39) 式应用 Laplace 变换, 得

$$-C_{A0} + P\bar{C}_A = -k\bar{C}_A, \quad \bar{C}_A = \frac{C_{A0}}{k + P} \quad (1.40)$$

对 (1.40) 式进行逆 Laplace 变换, 得到 (1.9) 式 (见附录一)。

其次, 我们看一下反应



此反应的速率方程由 (1.19) 和 (1.20) 式给出, 而且已经用行列式法解出。现在我们用 Laplace 变换法来解这组方程。

对 (1.19) 和 (1.20) 式进行 Laplace 变换, 得到

$$P\bar{C}_A - C_{A0} = -k_f\bar{C}_A + k_b\bar{C}_B \quad (1.42)$$

和

$$P\bar{C}_B - C_{B0} = k_f\bar{C}_A - k_b\bar{C}_B \quad (1.43)$$

其中 $\bar{C}_A$ 和 $\bar{C}_B$ 表示 C_A 和 C_B 的 Laplace 变换,

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} e^{-Pt} C_A dt \quad (1.44)$$

和

$$\bar{C}_B = \int_0^{\infty} e^{-Pt} C_B dt \quad (1.45)$$

由 (1.42) 和 (1.43) 式解出 $\bar{C}_A$ 和 $\bar{C}_B$, 求出

$$\bar{C}_A = \frac{C_{A0}(P + k_b) + k_b C_{B0}}{P(P + k_f + k_b)} \quad (1.46)$$

和

$$\bar{C}_B = \frac{C_{B0}(P + k_f) + k_f C_{A0}}{P(P + k_f + k_b)} \quad (1.47)$$