

唐敖庆 主编



近代化学基础原理丛书

化学动力学导论

王 琪 编著

吉林人民出版社

JINDAIHUAXUE JICHUYUANLI

唐敖庆 主编

近代化学基础原著丛书

化学动力学导论

王 琪 编著

吉 林 人 民 出 版 社

近代化学基础原理丛书
化 学 动 力 学 导 论
王 琪 编著

*

吉林人民出版社出版 吉林省新华书店发行
长春新华印刷厂印刷

*

850×1168毫米32开本 15印张 2插页 329,000字
1982年3月第1版 1982年3月第1次印刷
印数: 1—4,955册
书号: 13091·99 定价: 1.60元

内 容 简 介

本书是和综合大学化学系物理化学课程相衔接的。该书较系统地介绍了化学动力学的基础原理和实验方法，对其中的重点和难点，作了较详细的讨论。同时，又专辟数章反映近二十年来本学科的最新发展内容。

全书共分九章：（一）化学反应的动力学规律；（二）实验方法和数据处理；（三）化学反应速度理论；（四）气相反应；（五）溶液中的反应；（六）链锁反应；（七）分子束反应；（八）快速反应；（九）酶动力学。

本书对象是大学化学系高年级学生、研究生和教师，以及化学科研、工程技术人员。

序

化学是自然科学的主要基础学科之一。化学科学的发展状况，是衡量科学技术水平的一个重要尺度。由于自然学科之间互相渗透和交叉，以及新的实验手段（如激光技术、微波技术、真空技术、分子束等）和电子计算机的广泛应用，推动近代化学日趋从静态向动态，从宏观向微观，从定性向定量，从简单体系向复杂体系发展，从而产生一系列崭新的分支学科和边缘学科，如计算化学、固体化学、激光化学、生物化学、量子生物化学等等。因此，可以说化学科学正处在一个日新月异的发展时代。

在近代化学研究上，要做好工作，取得出色成绩，除了能运用新的研究手段以外，还必须具有较广博的基础知识，并善于吸取相邻学科的新成就。尤其是青年化学工作者，不但应当了解化学科学的发展现状和今后发展动向，而且还要牢固地掌握近代化学的基础理论。只有理论与实验紧密结合，相辅相成，才能推动化学科学不断发展。

当今，在向四个现代化的进军中，通过各种途径培养和造就一代有才智的青年化学工作者，是赶超本学科世界先进技术水平的至关重要问题。同时，也是我们这些上了年纪的化学工作者的夙愿和义不容辞的责任。为此目的，应吉林人民出版社的要求，并承化学界具有多年科研、教学经验的诸多同志的热情支持，我们编写了《近代化学基础原理丛书》。

该《丛书》既不同于一般启蒙性的科学普及读物，又有别于较高深的科学专著，它是一套导论性的《丛书》。《丛书》在较系统地阐述本学科的基础原理的同时，又注意反映近代化学的最新成果，力求达到与本学科发展相适应的科学水平，以适于大学化学系高年级学生、研究生、教师以及化学科研、工程技术人员学习参考用，也应是自学者的向导。

《近代化学基础原理丛书》包括化学动力学、统计热力学、结构化学、量子化学、络合物化学、分子光谱学、光化学、催化作用原理、有机合成原理、电化学原理、溶液理论和微观反应动力学等方面内容，拟分册陆续出版。

应当说明，参加《丛书》编写的著作者，虽都抱有良好的愿望和极大的热情，但由于水平和阅历各不相同，又难得统一磋商各册的编写纲要。因此，在内容深浅、繁简取舍和行文体例等方面，难免有不甚协调，乃至会出现一些错误和纰漏之处。敬希读者体谅，

并予以指正，以便加以改进，使本《丛书》成为化学工作者所喜爱有益的读物之一。那么，我们编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐 敖 庆

一九八〇年十月于长春

前 言

化学动力学是研究反应速度和反应机理的科学，在化学基础理论的发展方面和化工生产实践方面，都有非常重要的意义。近二十年来，这门学科又有了极其广泛深入的进展。在当今向四个现代化迈进的新长征中，从事化学、化工方面工作的科学技术工作者，需要这方面的参考书，有鉴于它的重要性，乃不惧其繁难试编此书。

本书在编写中力求由浅入深，和大学化学系物理化学课程相衔接，既注意本门学科的系统性，又专辟数章反映近二十年来的新发展，例如第七章分子束反应，第八章快速反应，第九章酶动力学，就是近期在化学动力学中引起重视的新课题，这些新内容或多或少地反映了本门学科的新的时代特点。

为了纪念我们伟大的祖国建国卅周年，作者满怀激情，愿以此书献给祖国人民。

作者虽然抱有上述良好的愿望，但限于个人学识浅薄，漏误之处难免，尚祈国内专家及读者多方予以批评指正。

在编写本书过程中，作者有幸得到蔡镛生教授的鼓励和支持，并蒙赵成大教授、李涵副教授、蒋栋成副教授和王文韵副研究员等为本书作了细致的审订，提出了极其宝贵和有益的意见，在此向上述同志一并表示衷心的感谢。

王 琪

一九七九年十月一日 识于长春

目 录

绪论	(1)
第一章 化学反应的动力学规律	(4)
§ 1.1 反应体系和反应速率表示法	(4)
(一) 反应体系的类型	(二) 反应速率的定义
(三) 浓度对反应速率的影响——经验速率表示式	
(四) 反应级数和反应分子数	
§ 1.2 简单反应	(10)
(一) 零级反应	(二) 一级反应
(三) 二级反应	(四) 三级反应
(五) 分数级数反应和负级数反应	
§ 1.3 复杂反应	(26)
(一) 平行一级反应	(二) 平行一级和二级反应
(三) 并发反应	(四) 连续一级反应
(五) 较高级次的连续反应	(六) 可逆反应
(七) 包括平衡的复杂反应	(八) 自动催化反应
第二章 实验方法和数据处理	(59)
§ 2.1 反应时间和物质浓度的测定	(60)
§ 2.2 物理性质与浓度的关系	(62)
(一) 物理性质与浓度的关系式	(二) 最后读数为未知时的方法
§ 2.3 反应级数的确定	(77)

	(一) 积分法	(二) 分数寿期法	(三) 微商法
	(四) 孤立法		
§ 2.4	反应速率常数的确定		(88)
	(一) 作图法	(二) 单点计算法	(三) 速率常数的精度
§ 2.5	经验速率表示式的确定		(96)
§ 2.6	活化能的确定		(102)
	(一) 速率常数与温度的关系	(二) 速率测定中需要的精度	
§ 2.7	化学反应历程的实验研究方法		(113)
	(一) 动力学规律和反应历程的关系	(二) 静态法	
	(三) 反应历程的可靠性		
第三章	化学反应速度理论		(130)
§ 3.1	阿累尼乌斯(Arrhenious)理论		(131)
§ 3.2	分子碰撞理论		(134)
	(一) 简单理论的推导	(二) 理论的修正项	(三) 实验的验证
	(四) 较严正理论的推导		
§ 3.3	绝对反应速度理论		(146)
	(一) 势能面	(二) 斜角坐标	(三) 绝对反应速度理论的推导
	(四) 绝对反应速度理论的应用		
	(五) 穿透系数		
§ 3.4	单分子反应理论		(179)
§ 3.5	反应速率常数的热力学表示式		(182)
§ 3.6	反应速度理论的新发展		(184)
第四章	气相反应		(189)
§ 4.1	双分子反应		(189)
	(一) 化合反应	(二) 置换反应	
§ 4.2	叁分子反应		(205)

(一) 用分子碰撞理论解释叁分子反应	(二) 用绝
对反应速度理论解释叁分子反应	
§ 4.3 单分子反应	(215)
(一) 同分异构化反应	(二) 生成自由基的反应
第五章 溶液中的反应	(222)
§ 5.1 溶液反应的概述	(222)
§ 5.2 溶液反应的理论处理	(230)
§ 5.3 中性分子间的反应	(238)
(一) 规则溶液 (Regular solution) 中的活度系数	
(二) 内压对反应速率的影响	(三) 溶剂化作用对
反应速率的影响	
§ 5.4 带电离子间的反应	(245)
(一) 双球活化络合物模型	(二) 单球活化络合物
模型	(三) 离子强度对反应速率的影响
(四) 介电常数对反应速率的影响	
§ 5.5 离子与中性分子间的反应	(255)
§ 5.6 均相催化反应	(258)
(一) 平衡处理法	(二) 静态处理法
(三) 催化	
反应的活化能	
§ 5.7 酸碱催化反应	(264)
(一) 一般酸碱催化反应	(二) 质子酸碱催化反应
第六章 链锁反应	(272)
§ 6.1 链锁反应的类型和特征	(273)
(一) 链锁反应的类型	(二) 链锁反应的特征
§ 6.2 链锁反应的几个阶段	(279)
(一) 链的引发	(二) 链的增长 (或发展)
(三) 链的支化	(四) 链的终止
§ 6.3 链中心的分布规律和浓度	(290)

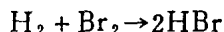
(一) 反应器内链中心的分布规律	(二) 链中心的平均浓度 $\bar{n}$
§ 6.4 直链反应	(294)
(一) 直链反应的特性	(二) 器壁上链的终止
(三) 直链反应随时间变化的规律性	(四) 阻化剂对直链反应速率的影响
(五) 典型的直链反应HCl的光合成	
§ 6.5 支链反应	(312)
(一) 支链反应随时间发展的规律性	(二) 典型的支链反应——氢的氧化
(三) 退化分支链反应	
第七章 分子束反应	(334)
§ 7.1 实际分子的碰撞	(335)
§ 7.2 红外化学发光	(340)
§ 7.3 分子束反应理论	(342)
(一) 几个参数及其物理意义	(二) 分子束反应理论
§ 7.4 分子束实验	(352)
第八章 快速反应	(361)
§ 8.1 快速反应的时间概念	(362)
§ 8.2 流动法	(368)
(一) 没有搅混的流动体系	(二) 完全搅混的流动体系
§ 8.3 化学松弛法	(378)
(一) 基本原理	(二) 基本原理的验证
§ 8.4 绝对反应速度理论在快速反应中的应用	(395)
§ 8.5 不同类型反应的松弛时间	(399)
§ 8.6 化学松弛技术	(404)

(一) 温度突升法	(二) 压力突升法	(三) 场突升法
§ 8.7 化学松弛的应用	(416)	
(一) 中和反应	(二) 质子迁移反应和水解反应	
第九章 酶动力学	(426)	
§ 9.1 稳定态动力学	(429)	
§ 9.2 酸度与酶反应动力学参数的关系	(441)	
§ 9.3 温度对酶反应速率的影响	(446)	
§ 9.4 多底物机理	(448)	
§ 9.5 瞬间相动力学	(453)	
§ 9.6 过氧化氢酶反应	(457)	
附录	(466)	

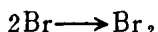
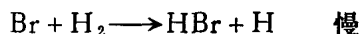
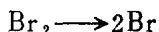
绪 论

研究任何一个化学反应，往往要注意两个重要的方面。首先，要弄清发生这个化学反应的可能性如何？反应的方向如何？该反应发生的限度如何？在探讨这些问题时，可以不考虑时间这个因素，只与化学反应的起始状态和终结状态有关，这类问题是靠化学热力学来解决的。因为热力学常从体系的始态和终态看问题，是研究平衡条件的较为有力的工具，它可以定量的计算出反应所能达到的最大理论转化率；另一个重要方面，要弄清这个化学反应体系从一个状态到另一个状态所经历的过程的细节，发生这个过程所需的时间，以及影响这种过程的条件，也就是需要研究化学反应速度的规律。这类问题是靠化学动力学来解决的。化学动力学的对象就是研究化学反应过程的速率，并研究化学反应过程中诸内因（结构、性质等）和外因（浓度、温度、辐射、催化剂等）对反应速率（包括方向变化）的影响，探讨能够解释这种反应速率规律的可能机理，为最优化控制提供理论依据。人们虽可从化学热力学研究获知化学反应可能发生的反向，但产物的多少，所需时间的长短，经历步骤的细节等，皆有待于化学动力学去研究解决。

一个化学反应，往往从形式上看来是十分简单的，可是从化学动力学的观点来看，就比较复杂或十分复杂了。如氢和溴化合成溴化氢的反应，从形式上看来总反应很简单。



然而，经过动力学研究后发现，这个反应却复杂得多。首先是溴分子解离成为溴原子，继而是一系列原子与分子间的反应，反应过程是：



这个反应是由若干个基元反应组成的，而这每一个基元反应（如 $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ ）又是许许多多的、宏观性质等同的（如 Br_2 分子和 H 原子），但微观性质（如反应接触时的空间配置、速率大小、方向、能量等）略异的分子反应所组成的，因此，化学动力学包括了从宏观到微观的广泛内容。据此，可以认为化学动力学包含了三个方面的内容：一是宏观反应动力学。宏观反应动力学是了解一个化学反应的总反应的机理和表现的动力学行为，是从宏观上对从基元反应到总反应的研究，由于这方面在化工生产中起着十分重要的作用，所以它在理论和应用的研究上获得了极大的发展。二是基元反应动力学。它是以大量的微观分子反应的动力学行为为出发点，研究宏观的基元反应的动力学行为，它的研究需借助于统计力学的方法，本书第三章对此作了介绍。三是分子反应动力学。这是近年来新发展的一个领域，它通过分子束散射技术和远红外化学冷光的研究，力求对单个分子通过碰撞发生化学变化的动力学行为、能量传递和变化等得到阐释。这种研究借助于量子力学的方法，本书第七章对此作了一般的介绍，从原则上讲，研究化

学反应的动力学规律应该从微观到宏观,从分子反应动力学到基元反应动力学,再从基元反应动力学到宏观反应动力学.但实际上,人们认识事物过程与此恰恰相反,先掌握宏观表现的规律性,再逐步深入到从微观去解释它,几经反复之后才能真正认识客观事物运动变化的规律。

本书编写的内容,不仅要把一些重要的领域,如气相反应、溶液反应、链锁反应等宏观动力学规律介绍给读者,而且也将近二十年来获得蓬勃发展的分子束反应、快速反应和酶动力学等几个新领域作些适当的引述。此外,由于化学动力学是一门重要的实验科学,要求理论和实践密切结合,故特在第一、二章着重介绍化学反应的宏观动力学规律、研究它的实验方法和数据处理方法。事实表明,无数实践经验的综合和概括,可以获得科学的理论,再由理论去指导实践,并从新的实践中获得考验和发展。因此,本书在编写过程中,也力求体现这一特点和要求。

第一章 化学反应的动力学规律

§1.1 反应体系和反应速率表示法

(一)反应体系的类型 化学反应体系一般分为封闭体系和敞开体系两种。封闭体系,也被称为静态体系,是指一个与外界没有物质交换的体系。譬如,在一容器或一密闭瓶中进行的液相反应,或在一恒容反应器中进行的气相反应等,凡在反应发生时体系没有物质得失者皆是封闭体系。敞开体系,或称流动体系,是指在化学反应发生过程中,有物质得失的体系。譬如,气体流过热管或固体催化剂时所发生的某些化学反应,又如,火焰、生命机体的营养过程和新陈代谢作用等,在作用发生的过程中,体系都与外界环境有物质交换发生。

一般地说,无论在反应速率的实验测定方面,或是反应规律的理论推导方面,封闭体系都比敞开体系更为简便。所以,除非是利用敞开体系对所研究的某种化学反应有其特殊明显意义时,一般均取封闭体系。敞开体系的理论可以由封闭体系的理论引伸而得到。封闭体系和敞开体都可以是均相反应或者是复相反应,但敞开体系则常常是复相的,且在反应区间常有浓度梯度存在,这一点与典型的均相反应有明显的差别,可以看成是敞开体系的一个特点。有时敞开体系中一个反应兼在均相与复