



北京大学物理化学丛书

化学动力学基础

韩德刚 高盘良 编著

HUA XUE
DONG LI XUE
JICHU

化学动力学基础

韩德刚 高盘良 编著

北京大学出版社

内 容 简 介

本书从化学动力学的唯象规律出发,进一步在元反应的层次上阐述了化学动力学的理论、观点和方法。编写时着重于基础理论知识,对学科发展的新领域及新方向,仅作简要介绍。作为教材,本书观点明确、深入浅出,每章后配有若干复习题及习题,适于重点讲授及方便自学的教学要求。

本书系“北京大学物理化学丛书”中的一部,可作为大专院校的化学动力学课程教材,也可供有关专业师生、科技人员参考。

化 学 动 力 学 基 础

韩德刚 高盘良 编著

责任编辑:赵学范

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

保定科技印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

850×1168毫米 32开本 12.25印张 300千字

1987年11月第一版 1987年11月第一次印刷

印数:00001—8,000册

统一书号:13209·154 定价:2.80元

序 言

本书是北京大学化学系物理化学课程教材之二——化学动力学基础。它是以历年所使用的讲义为基础，经修改、扩充而写成的。在编写时，先从化学动力学的唯象规律开始；然后，进一步在元反应的层次上阐述化学动力学的理论、观点及方法；对于当今化学动力学发展的新领域和新方向，仅作简要介绍。

作为教材，本书在主要内容的叙述上力求观点明确、深入浅出，以适应重点讲授和便于自学的教学方法。每章后配有一定数量的复习思考题及习题，这对于正确和熟练地掌握化学动力学的基本概念、理论和方法是十分必要的。为了使感兴趣的学生对教材重点内容有更深入的了解，并得以扩充知识面，每章末还列有少量课外阅读资料——近期内易于找到的国内外书籍及期刊论文。

多年来，物理化学教研室教学小组的同志们对本书的写作给予了极大的支持和帮助。宏存茂副教授曾阅读了全部书稿并提出了有益的建议。历届用过此讲义的学生也曾提出过许多宝贵的意见。在此表示衷心的感谢。

由于我们学识水平有限，竭诚欢迎对本书所存在的错误和不当之处提出批评和指正，以利今后修改。

韩德刚

高盘良

1985年夏于北京大学

目 录

第一章 绪论	1
§ 1-1 化学动力学的任务与特点	1
§ 1-2 化学动力学发展简史	3
参考资料	8
第二章 气体分子运动论	9
§ 2-1 引言	9
§ 2-2 理想气体的压强公式	9
§ 2-3 能量均分定律	13
§ 2-4 Maxwell速度分布定律	15
§ 2-5 平均速度	21
* § 2-6 相对速度和平均相对速度	26
§ 2-7 气体分子与表面的碰撞	28
§ 2-8 碰撞频率	31
§ 2-9 平均自由程	34
§ 2-10 平均自由程的分布	35
§ 2-11 三分子碰撞频率	39
§ 2-12 能量分布定律	40
§ 2-13 输运过程	45
§ 2-14 粘度	45
§ 2-15 气体的扩散系数	49
§ 2-16 气体的热传导	52
§ 2-17 分子间的作用势能	54
§ 2-18 本章主要公式	57
参考资料	59
复习题	60
习题	61
第三章 化学动力学的唯象规律	63

§ 3-1	反应速率	63
§ 3-2	速率方程和反应级数	67
§ 3-3	速率常数	68
§ 3-4	一级反应	69
§ 3-5	二级反应	73
§ 3-6	三级反应	79
§ 3-7	零级反应和准级数反应	82
§ 3-8	反应级数的测定法	84
§ 3-9	化学反应流动法原理	89
§ 3-10	温度对反应速率的影响	94
§ 3-11	本章主要公式	100
参考资料		102
复习题		102
习题		105
第四章	元反应的速率理论	113
§ 4-1	(基)元反应	113
§ 4-2	元反应的活化能	116
§ 4-3	元反应速率的简单碰撞理论	119
§ 4-4	势能面	127
§ 4-5	微观可逆性原理和活化能的估算	134
§ 4-6	反应速率的过渡态理论	139
§ 4-7	过渡态理论和碰撞理论的比较	145
§ 4-8	过渡态理论的热力学处理	148
§ 4-9	$\Delta H^\ddagger$ 及 $\Delta S^\ddagger$ 与 E_a 及 A	149
§ 4-10	单分子反应	152
§ 4-11	三分子反应	161
§ 4-12	分子反应动态学简介	164
§ 4-13	本章主要公式	173
参考资料		174
复习题		175
习题		177
第五章	反应历程	182

§ 5-1	平行反应	183
§ 5-2	对峙反应	186
§ 5-3	弛豫方法	190
§ 5-4	单向连续反应	194
§ 5-5	稳态近似	197
§ 5-6	速控步与平衡假设	200
§ 5-7	微观可逆性原理和精细平衡原理	204
* § 5-8	平衡常数和速率常数	207
§ 5-9	反应历程的推测	210
§ 5-10	本章主要公式	218
参考资料		220
复习题		220
习题		222
第六章 溶液反应动力学		228
§ 6-1	引言	228
§ 6-2	笼效应	230
§ 6-3	扩散控制反应	233
§ 6-4	过渡态理论的应用	238
§ 6-5	离子间反应的溶剂效应	240
§ 6-6	压力对溶液反应速率的影响	244
* § 6-7	Hammett相关式	247
§ 6-8	线性自由能关系	250
§ 6-9	化学振荡反应	252
§ 6-10	本章主要公式	256
参考资料		257
复习题		257
习题		258
第七章 链反应动力学		262
§ 7-1	链反应的特点	262
§ 7-2	链反应速率方程及链长	265
§ 7-3	$H_2 + Br_2$ 反应历程	269
* § 7-4	元反应动力学参数的求算	271

§ 7-5	$\text{H}_2 + \text{X}_2$ 反应历程的比较	274
§ 7-6	链式热解	276
§ 7-7	自由基加成聚合反应	278
* § 7-8	直链反应历程的推测	281
* § 7-9	乙醛热分解反应历程的推测	285
§ 7-10	支链反应	286
§ 7-11	爆炸极限的机理	289
§ 7-12	本章主要公式	292
参考资料		293
复习题		293
习题		294
第八章 光化学		298
§ 8-1	引言	298
§ 8-2	光化学基本定律	300
§ 8-3	光的吸收	302
§ 8-4	电子跃迁	304
§ 8-5	Franck-Condon 原则	306
§ 8-6	电子激发态	309
§ 8-7	分子内部能量衰减过程的动力学示例	313
§ 8-8	光敏和淬灭	316
§ 8-9	光化学反应	318
§ 8-10	闪光光解和化学发光	321
§ 8-11	激光	323
§ 8-12	光合作用	326
§ 8-13	本章主要公式	327
参考资料		327
复习题		327
习题		328
第九章 催化反应动力学		332
§ 9-1	催化作用与催化剂	332
§ 9-2	催化作用的基本特征	334
§ 9-3	酸碱催化反应	336

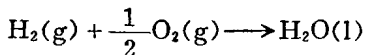
§ 9-4 络合催化	340
§ 9-5 酶催化	341
* § 9-6 酶催化阻化	345
§ 9-7 复相催化剂	346
§ 9-8 催化剂的活性与中毒	348
§ 9-9 复相催化反应历程	350
§ 9-10 扩散控制时的复相催化反应	352
§ 9-11 物理吸附与化学吸附	354
§ 9-12 吸附等温式	356
§ 9-13 表面单分子反应	359
§ 9-14 表面双分子反应	362
§ 9-15 本章主要公式	363
参考资料	365
复习题	365
习题	366
主要参考书	370
附录 I 元反应活化能的统计力学证明	371
附录 II 离子间扩散控制反应速率常数公式的推导	374
附录 III 主要符号一览表	376

第一章 绪 论

§ 1-1 化学动力学的任务与特点

化学动力学的基本任务，是研究反应进行的条件——温度、压力、浓度、介质以及催化剂等对化学反应过程速率的影响，揭示化学反应的历程（也叫做机理）并研究物质的结构和反应能力之间的关系。它的最终目的是为了控制化学反应过程。以满足生产和科学技术的要求。

化学动力学与化学热力学不同。平衡态热力学只讨论体系的平衡态，它的性质不随时间而变化，因而不考虑时间这个因素。热力学用状态函数研究化学反应从给定的初态过渡到给定的终态的可能性，即变化过程的方向和限度，并不涉及化学变化所经由的途径和中间步骤。因而，热力学对化学反应的速率和历程不能给予任何回答。例如，在298K及101.3 kPa下反应



的标准Gibbs自由能变化 $\Delta G^\circ = -287.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。根据热力学第二定律，这一反应发生的可能性是非常大的。而且，假如按计量比把 H_2 及 O_2 混合，且能达到平衡的话，则 H_2 及 O_2 均几乎用尽。但在上述条件下，实际观察不到 H_2 和 O_2 的任何变化。这是因为在上述条件下反应速率太慢，热力学平衡不能达到。我们说，这个反应在上述条件下，从热力学来看是有利的，但从动力学来看是很不利的。如果在反应混合物里加入火花或催化剂（如铂黑），或者把它们加热到 800°C 以上，则上述反应能在瞬时完成，以致于

发生爆炸，这就改变了动力学上的不利情况。从这个例子可以看出，如果一个反应只在热力学上是有利的，而在动力学上是不利的，它还是不能真正实现。因此必须对它的动力学进行研究，以改变不利状况。所以从控制化学反应过程而言，化学动力学的研究是非常重要的。

我们知道，化学反应计量方程只表示反应的始态与终态以及反应物和产物间的计量关系，它并不总是能代表反应经历的真正途径（反应历程）。卤化氢在 700K 以上的生成反应的计量式分别为



实验测得，上述三个反应的速率与参加反应的物种的浓度的函数关系（速率方程）分别为

$$(\text{反应速率})_1 \propto [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} \quad (1-4)$$

$$(\text{反应速率})_2 \propto \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + A \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (1-5)$$

$$(\text{反应速率})_3 \propto [\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (1-6)$$

计量反应式极其类似的化学反应(1-1)、(1-2)、(1-3)，为什么其速率却有如此不同的规律性？这个问题必须用反应历程的不同来解释。所以，要真正掌握反应速率的特征，就必须研究反应的历程。而研究反应历程时，反应速率的特征规律性又能给予极重要的启示。因此，反应历程的探讨成为化学动力学中很重要的内容之一。

为什么反应(1-1)、(1-2)、(1-3)会有不同的反应历程？归根结蒂，是与反应物分子的结构性质有密切关联的。化学动力学的重要目标之一，即是揭露分子结构与它的反应性能之间的联系。

§ 1-2 化学动力学发展简史

人类从化学反应速率方面去认识、研究化学反应已有二百多年历史了，但是化学动力学作为一门独立的学科得以迅速发展，迄今也还不到一百年。它的发展⁽¹⁾大致可以分为以下三个阶段：

1. 十九世纪后半叶到二十世纪初，质量作用定律的确立和 Arrhenius 公式的提出。

在十九世纪前半叶早期的化学文献中，一直是用含糊不清的“化学亲合力”、“化学力”等概念来描述化学反应的能力。1850年 Wilhelmy 在历史上第一次用旋光仪测定酸碱催化蔗糖水解反应以来，就逐渐放弃这种概念，而代之以反应速率来表示质量作用定律。从十九世纪六十年代开始，大约经历了十五年左右的时间，Guldberg 和 Waage 系统地总结了前人的大量工作，并结合自己的实验数据，第一次提出了浓度乘积上带有相应指数的质量作用定律的数学表达式，即对反应 $\alpha A + \beta B + \gamma C \longrightarrow \dots$

$$(\text{反应速率}) = k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} \quad (1-7)$$

其中， p 、 q 、 r 是反应物 A、B、C 在单位体积内的分子数（即浓度），而 α 、 β 、 γ 被 van't Hoff 命名为反应分子数。鉴于化学反应方程式的计量系数与该指数不一定一致，1895年 Noyes 建议，应区别“反应级数”和“反应分子数”两个概念：其中，反应级数是“反应速率方程微分式中浓度乘积上的各指数的和”，而反应分子数则是“一个反应作用步骤中参加反应的分子数目”。1897年 Ostwald 提出用孤立法测定反应级数。此后，寻找和研究具有简单级数的反应，就成为这一时期化学动力学研究的主要课题。在大量的这类研究工作中，成绩最为显著的应该提到 Menshutkin 对液相中有机物的酯化和取代反应动力学的溶剂效应的研究及 Bodenstein 对气相反应，特别是对卤素与氢之间反应的动力学的复杂性的研究。

在这一时期，温度对反应速率的显著影响已经引起许多人的重视。继van't Hoff的 $k_{t+10}/k_t \approx 2-3$ 的经验规律之后，1889年Arrhenius根据他对蔗糖转化反应的研究结果，提出了活化分子和活化能的概念。他认为，反应体系中普通分子必须吸收一定的能量 q （活化能）才能成为真正的参与反应的“活化分子”，并据此提出了著名为Arrhenius公式，即

$$d \ln k / dT = q / RT^2 \quad (1-8)$$

或 $k = A \exp(-q/RT) \quad (1-9)$

上式也称为反应速率的指数定律。尽管后来证明该定律并不是对所有反应普遍准确地适用，然而他所揭示的 q 的物理意义，对化学动力学理论的发展具有决定的意义。

2. 二十世纪初至四十年代前后，链反应的发现和反应速率理论的提出。

质量作用定律的建立和Arrhenius指数定律的提出，以及大量的化学反应速率数据的积累，给从理论上阐明反应动力学规律，并预示化学反应速率奠定了基础。化学反应的简单碰撞理论(SCT)是第一个反应速率理论模型。它认为：要发生反应，首先反应物分子必须互相接近——碰撞。但是，要计算反应速率，必须能提出反应判据。根据气体分子运动论，可计算分子的碰撞频率及活化分子分率，1918年McC.Lewis从理论上得出了反应比速的指数定律

$$k = Z_0 \exp(-E/RT) \quad (1-10)$$

$$Z_0 = \pi \sigma^2 \sqrt{U_1^2 - U_2^2} \quad (1-11)$$

并对HI气相合成反应进行了理论计算，结果与实验颇为符合。

然而理论的 k 值比实验有时大10—1000倍，甚至 10^8 倍；且其中 E 值又无法从理论算得，只能用实验值 E_a 代替，虽然后来引进了方位因子 p ，但它的解释很不容易。SCT模型显然过于简化了，不过它的基本观点和 k 与 T 的指数函数形式是相符的。

卅年代前后，在简单碰撞理论的基础上，借助于量子力学计

算分子中原子间势能的方法，得到了反应体系的势能面，并逐步形成了“过渡态”理论。该理论继承了简单碰撞理论的合理部分，认为反应物分子进行有效碰撞后，首先形成一个过渡态（活化络合体，即势能面最小能途径上的最高点），然后分解形成产物。Eyring用统计力学得出了反应比速的普遍公式

$$k = \frac{RT}{Lh} K^{\ddagger} = \frac{RT}{Lh} \frac{f_{ABC}^{\ddagger}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (1-12)$$

1935年Eyring, Gershinowitz和我国化学家孙承谔第一次用半经验方法得到了 $H + H_2$ 体系的势能面图。应该说，过渡态理论是至今仍为被广泛应用的反应速率理论。

二十年代以来，单分子反应（如分解和异构化反应）一直是动力学上争论得很激烈的问题。当时认为，既然只有一个分子参加反应，那么活化能从何而来？Perrin的幅射论认为，是反应物分子从器壁吸收红外幅射而活化，然而大量事实与此不相符合。1922年Lindemann提出时滞论，他认为单分子反应中分子从碰撞获得临界能(E_0)后到开始分解，经过一个时滞；在此时滞内，活化分子有两个途径，或反应，或失活。这个时滞模型基本上回答了上述问题，定性地解释了一些实验现象，但定量计算时与实验结果相距甚远，虽有Hinshelwood的改进，但仍不满意。在此基础上，1927—1932年间，Rice和Ramsperger以及Kassel假设分子的能量是单分子反应的唯一判据，提出被称为RRK单分子反应理论。到五十年代，Marcus又补充以过渡态理论处理单分子反应，成为当前流行的RRKM理论。在此期间，Slater也曾提出一个物理模型很简单的理论，但计算结果与实验并不十分符合。

值得指出，这一时期中对化学动力学发展具有重大意义的是链反应的发现。1913年Bodenstein研究氯化氢的光化合成时发现，该反应具有意想不到的量子产率($\phi=10^4-10^5$)。为解释这个现象，他提出了链反应的设想，到1927—1928年的两年间，链反应的概念获得了很大的发展与推广：苏联的Semenoff和英国

的Hinshelwood两人，用不同的实验同时发现了燃烧的所谓“界限”现象；以后陆续证实，煤气灯、内燃机等燃烧反应也是链反应，有机物的分解、烯烃的聚合等无论是热反应还是光化反应均具有链反应的特征。由此，证明了Semenoff的设想：链反应在化学上具有普遍的意义。链反应的研究成为当时化学动力学中最为活跃的部分。为表彰苏联的Semenoff学派和英国的Hinshelwood学派对链反应研究工作的贡献，1956年他们同时获得了诺贝尔化学奖金。

这一时期，元反应速率理论的提出，特别是链反应的发现，使化学动力学由总包反应的研究转向元反应的研究阶段，即由宏观反应动力学逐步向微观反应动力学转移和发展，因此是一个过渡的、但却是十分重要的阶段。

3. 二十世纪五十年代以后，快速反应的研究和分子反应动态学的建立。

链反应的发现，反应历程中反应能力强、寿命短的自由基的存在，迫切要求建立检出和分析自由基的新方法，而二十世纪科学技术的进步，特别是电子技术的迅速发展，给检出、分析自由基和其他暂态中间物种创造了良好的技术条件，并逐步打开了研究快速反应的新的领域，其主要方面为：

继三十年代开始用光谱法和质谱法检出自由基 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 等以后，五十年代击波管法逐渐成为研究气相高温快速反应动力学的有效工具。

五十年代初期Eigen学派建立了弛豫法（温度、压力跳跃法、离解场效应法等），这成为液相快速反应动力学研究中的有效方法。目前，已能测定像水溶液中 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 这样的快速反应速率（25℃时 $k \sim 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ）*。

闪光光解技术的发展使得寿命特别短的自由基也相继被发

* 此处的 $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$ 即是 $(\text{mol dm}^{-3})^{-1}$ ，也曾用 M^{-1} 表示。

现。1948年Faraday学会讨论会的总结报告中认为，“对寿命在毫秒(10^{-3} s)以下的自由基是不能用物理方法直接测量”；可是，继1949年和1950年分别制成了毫秒和微秒(10^{-6} s)水平的闪光光解技术之后，到七十年代，时间分辨率已经提高到纳秒(10^{-9} s)和微微秒(10^{-12} s)的水平。这样，大量化学反应中最基本的动态历程得以直接观测，从而开辟了微微秒化学动力学的新天地。

这一时期，表征化学动力学发展的是由于分子束和激光技术的应用而开创的分子反应动态学。1911年Dunoyer发现了分子束（当时称为分子射线）。五十年代后，将其应用于研究化学反应，使得从分子反应层次上以一次具体的碰撞行为来观察化学过程的动态行为成为现实。从七十年代开始，激光技术的应用，又使研究继而深入到量子态-态反应的层次，即研究不同量子态的反应物转化为不同量子态的产物的速率及其过程的微观细节，由此在化学物理的领域中形成了一个科学分支——分子反应动态学或称微观反应动力学。从而，化学动力学被推进到一个新阶段。

微观反应动力学是宏观反应动力学的基础，只有微观基础上的元过程的研究，才能弄清楚宏观动力学所不能解释的许多问题；而对于许多新兴的边缘学科（化学激光、分子催化、等离子体化学等）的发展及其应用，分子反应动态学更是产生了直接的推动作用。

如果以各个阶段化学动力学的发展方向、所达到的水平和特点而言，十九世纪后半叶可称为宏观动力学阶段（或称为总反应动力学阶段）；二十世纪五十年代以后，属于微观反应动力学阶段（或称分子反应动态学阶段）；那么，其间的第二阶段（二十世纪前半叶）则是宏观反应动力学向微观反应动力学过渡阶段（或称元反应动力学阶段）。

综上所述，化学动力学的发展历史说明，它的发展所取得的成就总是与各个阶段的工业生产和科学技术的进步分不开的，总是与各个学科（物理的和化学的）基础理论的发展分不开的。没

有近代电子工业技术的兴起和突飞猛进的发展，没有量子力学和统计理论的发展，很难设想会有分子反应动态学的今天。

近一百年来化学动力学已经取得了惊人的发展。目前，从实验方面探索的领域越来越广泛，实验方法日新月异，动力学成果的积累也随之更加丰富；然而，还不能令人满意地对形形色色的动力学现象作出定量的解释，从物质的内部结构（即分子、原子水平）了解物质反应能力的研究工作总体来看也很不深入。可以说，分子反应动态学的研究，无论从实验方面还是理论方面仅仅是开始。从现在已有的成就来看，所谓“我们不能证明一个反应历程的成立，只能反证一个反应历程的不成立。”的传统说法看来已经要过时。可以相信，通过宏观与微观反应动力学的结合，揭开化学反应基本原理的目标在不久一定能实现，化学动力学这个年轻的发展中的学科必将取得突飞猛进的发展。

参 考 资 料

- 〔1〕《化学发展简史》编写组，化学发展简史，科学出版社，1980，p. 223.