

高等学校教学参考书

# 化学反应动力学原理

上册

赵学庄 编著

高等教育出版社

高等学校教学参考书

# 化学反应动力学原理

上 册

赵学庄 编著

高等教育出版社

高等学校教学参考书

# 化学反应动力学原理

下 册

赵学庄 罗渝然 臧雅茹 万学适 编著

高等教育出版社

## 内 容 提 要

该书是教育部理科化学教材编审委员会物理化学、物质结构编审小组组织编写的高等物理化学丛书之一。

本书分上、下两册,上册主要从唯象原理出发,宏观地讨论了化学反应过程中的总包反应和基元反应,下册则是从分子水平出发讨论了基元反应和基元化学物理反应。上册共六章,即:绪论,典型反应,催化反应,链式反应,表面反应和流动体系中的化学反应。

本书供综合大学化学系化学及物理化学专业的教师、研究生及高年级学生参考。也可供高等师范院校、工科院校和其它高等学校化学、化工专业师生以及工程技术和科研人员参考。

本书责任编辑:蒋栋成

高等学校教学参考书

### 化学反应动力学原理

上 册

赵学庄 编著

\*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷二厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张14.125 字数342,000

1984年3月第1版 1984年10月第1次印刷

印数 00,001—7,200

书号 13010·01000 定价2.70元

## 内 容 提 要

该书是教育委员会理科化学教材编审委员会物理化学、物质结构编审小组组织编写的高等物理化学丛书之一。

本书分上、下两册,上册主要从唯象原理出发,宏观地讨论了化学反应过程中的总包反应和基元反应,已经于1984年出版。下册则是从分子水平出发讨论了基元反应和态态反应(即基元化学物理反应)。

本书供综合大学化学系及物理系的教师、研究生及高年级学生参考,也可供高等师范院校、工科院校和其它高等化学、化工专业师生以及工程技术和科研人员参考。

高等学校教学参考书

### 化学反应动力学原理

下 册

赵学庄 罗渝然 臧雅茹 万学适 编著

\*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 24.25 字数 580 000

1990年7月第1版 1990年7月第1次印刷

印数 0001—1,400

ISBN7-04-000853-X/O·327

定价 5.80 元

## 序

目前化学学科的发展正处于由定性、描述性和静态向定量、推理性和动态发展的阶段，并以结构和热力学为主的研究发展到更多地着重于反应和动力学的研究。因此，化学反应动力学的地位显得日益重要。

国内化学反应动力学的教学参考书或专著与国外相比显得太少。而系统介绍化学反应动力学学科理论的著作就更少。因此，组织编著出版《化学反应动力原理》并将其作为理科高等物理化学丛书之一是很有必要的。

这本书分上、下两册，上册主要是从唯象理论出发，宏观地介绍化学反应动力学中的总包反应和基元反应，下册则在分子水平上介绍基元反应和基元化学物理反应。本书的读者应具备物理化学方面的基础知识。如果希望全部阅读本书，则需要一定的线性代数和微分方程理论等方面的数学知识，对于不太熟悉这方面知识的读者也可以略去数学推理去阅读本书的主要内容。本书中的公式推导和示例演算比较简略，有兴趣的读者可作为练习自行推算，借以加深理解。因此，对于希望在化学动力学领域进一步深造的读者，本书可以起到承上启下的作用。

我相信本书的出版对提高化学反应动力学的教学水平，促进化学学科的繁荣，会起到积极作用。

蔡镕生

一九八一年于长春

## 前 言

化学反应动力学是研究化学反应过程的科学；更具体地说是研究化学反应的速率和机理的科学。无论从化学学科本身(及其相关的物理学与生物学等学科)的基本理论发展还是从化学工业生产实践方面来考察，化学反应动力学都是十分重要的。尤其是近十多年来，无论是理论方面还是实践方面化学反应动力学都有很多重大的突破，它已成为一门内容十分广泛，既有实用价值又有较高深理论的学科。虽然近年来国内一些学者撰写和翻译出版了一些这方面的书籍，但和本学科的内容及其重要性相比，和国外出版的同类书籍相比，我国这方面的书籍确实是太少了。有鉴于此，作者斗胆应理科化学教材编审委员会物理化学编审组的要求，承担了编写本书的任务。起抛砖引玉的作用，以期引起国内专家和出版部门对这一领域的重视，进而有更多的具有各种不同特色的高水平的化学反应动力学书籍问世。

本书是高等物理化学丛书的一个组成部分，供大学化学、物理化学专业高年级学生、高等院校教师、研究生和研究人员学习或参考之用。因此，假定读者已具有大学化学系物理化学专业毕业生的水平。在大学已经学过的内容本书一般不再详叙，有的只作简要介绍，有的则完全略去。

还应指出，由于这一学科内容极为丰富，而本人学识水平有限可能使许多应收入的内容未能包括在本书之中，而且即使收入本书的内容，也一定有错误不当之处，对此热忱地希望广大读者提出批评和建议，为今后修订作好准备。

本书分上下两册出版，上册主要从唯象原理出发，宏观地讨论

化学反应动力学中的总包反应和基元反应。下册则着重在分子水平上讨论化学反应动力学中的基元反应和基元化学物理反应由于化学反应动力学原理本身是一个整体，这种区分不应该也不可能

是绝对的，因此在介绍这些原理时不可避免地将会出现交错。

现在，作者想借此机会庄重地向我的启蒙导师：吉林大学蔡镗生教授和北京大学孙承谔教授表示衷心感谢和敬意，是他们大约在三十年前把我带进这一领域，并在以后的长时期中对我的教学和科研实践给予不断的关心和指导，才使我如今有可能敢于承担编写本书的任务。如果没有他们的教导，要我来完成这个任务是不可想像的。

本书上册初稿(其中臧雅茹同志参加了第五、六两章的编写)，完成于1981年初，以后在研究生和大学生中进行了试讲，并广泛征求了有关方面的意见。北京大学韩德刚教授对书稿进行了逐章逐句的详细审阅，提出了很好的修改意见，在此基础上1982年底又作了一次补充修改。此外，在本书编写过程中，还曾得到许多老一辈专家们热情关怀、鼓励、支持和帮助。他们是北京大学徐光宪教授、唐有祺教授，吉林大学唐敖庆教授、南开大学高振衡教授、陈荣梯教授、北京师范大学刘若庄教授等，作者在此向他们表示由衷的感谢。中国科技大学罗渝然同志，以及南开大学的许多同志(包括研究生)在提供资料、验算公式、整理材料以及许多事务性工作方面为本书都付出了许多劳动，对此作者向他们表示感谢。

赵学庄

1983年元旦

于南开大学



## 前 言

本书上册自出版以来,得到许多专家学者和同行读者的关注,督促我尽快完成下册的编写。然而下册主要涉及微观反应动力学的內容。这些內容发展很快,而我自己水平有限,要在较短时间内完成这一任务,确有力不从心之感。为了在保证基本质量的前提下尽可能较快地完成本书下册的编写,特邀请了三位老师共同来完成这一任务。他们是罗渝然(中国科学技术大学)、臧雅茹(南开大学)和万学适(华中师范大学)。首先我们对本书下册的內容进行了讨论,然后分工分头编写初稿。在这过程中罗渝然同志为本书各章提供了许多资料,并阅读了大部分初稿,提出了很多重要的意見。然后为了使全书尽可能保持前后一贯性,由我对全书进行修改定稿。因此,本书是我们共同努力完成的。但由于我统稿时间很仓促,又因定稿时罗渝然与臧雅茹两位同志还都在国外未能再传阅讨论,因此肯定会有错误不当之处,其責任应归于我。至于各人负责执笔的初稿內容分工如下:罗渝然(第12~14章及§47.6)臧雅茹(第11章)、万学适(第10章,除去§45.3及§47.6)。其余部分初稿则由我执笔。

附带要说明的是本书上册出版后,有些读者反映本书的內容中公式推导过于简单。然而作为高等物理化学教材。一些理论公式的推导本应参阅文献去解决。因此下册基本上仍保留原来风格。但为了帮助读书尽快进入领域,我们正打算在适当的时候再编写一本配合本书的习题集或学习辅导材料作为补充读物。

最后必须指出,在本书的编写过程中曾得到国内外许多著名专家学者的指导、关怀和幫助,提供了许多重要的甚至尚未正式发

表的资料。没有这些支持，要完成本书的编写是困难的。在这里我们应向他们表示由衷的感谢。他们是(为节省篇幅，略去职称)：吉林大学蔡镗生，唐敖庆，北京大学唐有祺、徐光宪、孙承谔、韩德刚、高盘良，南开大学高振衡、陈荣悌，李赫啾、朱志昂，大连化学物理所楼南泉、张存浩、陶愉生、吕日昌、李学初、何国钟、曾宪康，北京师范大学刘若庄、傅孝愿，北京化学所朱起鹤、崔孟元。山东大学邓从豪、居冠之，中国科技大学刘凡镇，马兴孝、孔繁敖、俞书勤、邱联雄、刘蔚，北京力学所严海星、朱如曾，华东工程学院金家骏和复旦大学秦启宗等。此外，海外华裔学者李远哲、林圣贤和潘毓刚三位教授对本书的编写也给予了很多指导和帮助，在此一并表示感谢。

赵学庄

1986年3月于南开大学

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
§ 1 什么是化学反应动力学.....	1
§ 1.1 学科的内容与任务.....	1
§ 1.2 化学反应动力学与热力学的关系.....	2
§ 1.3 化学反应动力学的逻辑结构.....	3
§ 2 反应速率.....	6
§ 2.1 反应速率的定义.....	6
§ 2.2 反应速率方程与反应级次.....	9
§ 2.3 反应动力学方程.....	11
§ 3 反应机理.....	13
§ 3.1 反应机理的含义.....	13
§ 3.2 反应分子数.....	14
§ 3.3 化学反应动力学的唯象定理.....	15
§ 4 质量作用定理.....	16
§ 4.1 历史背景及原理的内容.....	16
§ 4.2 原理的有效性.....	17
§ 5 Arrhenius 定理.....	19
§ 5.1 历史背景及原理的内容.....	19
§ 5.2 活化能.....	20
§ 5.3 原理的进一步唯象改进.....	25
§ 5.4 原理的有效性.....	26
§ 5.5 总包反应速率对反应温度的依赖.....	29
§ 6 反应独立共存原理.....	32
§ 6.1 历史背景.....	32
§ 6.2 原理的表述.....	33
<b>第二章 典型反应</b> .....	35
§ 7 简单级次的反应.....	35
§ 7.1 单组元反应物.....	35

§ 7.2	多组元反应物	37
§ 7.3	平均寿命	39
§ 7.4	分数寿期	41
§ 7.5	无因次变量的表示	43
§ 8	平行反应	45
§ 8.1	表观反应速率常数与活化能	45
§ 8.2	活化能曲线	46
§ 8.3	不同级次的平行反应	48
§ 8.4	选择性	49
§ 9	连续反应	50
§ 9.1	反应速率方程与动力学方程	50
§ 9.2	利用 Laplace 变换求解	52
§ 9.3	化学反应动力学的正则坐标系	55
§ 9.4	最简单的连续反应	57
§ 9.5	W 曲线	60
§ 9.6	反应动力学曲线	63
§ 9.7	决定速率步骤与表观活化能	67
§ 9.8	似稳定浓度法	71
§ 9.9	无因次变量图解法	73
§ 10	对峙反应	75
§ 10.1	反应速率方程与动力学方程	75
§ 10.2	近平衡态的弛豫	80
§ 10.3	复杂的对峙反应在近平衡态的弛豫	82
§ 10.4	弛豫法测定对峙反应的速率常数	88
§ 11	综合反应	94
§ 11.1	反应速率方程与动力学方程	94
§ 11.2	正则坐标	97
§ 11.3	似稳定浓度法与似平衡浓度法	98
§ 12	三角反应	101
§ 12.1	精细平衡原理与微观可逆性	101
§ 12.2	正则坐标	105
§ 12.3	化学平衡与反应速率	108

§ 13	反应机理的确定	112
§ 13.1	确定反应机理的经典方法	112
§ 13.2	经典方法确定反应机理的不充分性	115
§ 13.3	化学反应动力学参数的线性回归拟合	117
§ 13.4	化学反应动力学参数的非线性最佳化拟合	122
§ 13.5	示踪原子法确定反应机理	124
<b>第三章</b>	<b>催化反应</b>	<b>128</b>
§ 14	催化作用一般原理	128
§ 14.1	基本概念	128
§ 14.2	催化作用的共同特点	129
§ 15	催化反应机理	134
§ 15.1	Herzfeld-Laidler 反应机理	134
§ 15.2	似稳定浓度法与似平衡浓度法	135
§ 16	酸碱催化	137
§ 16.1	氢离子与氢氧离子催化	137
§ 16.2	Brønsted 关系	145
§ 16.3	Brønsted 酸碱催化	147
§ 16.4	Lewis 酸碱催化	150
§ 17	酶催化	151
§ 17.1	Michaelis 反应机理	151
§ 17.2	阻化剂存在下的酶催化反应	154
§ 17.3	活化剂存在下的酶催化反应	156
§ 17.4	pH 值等因素对酶催化反应的影响	158
§ 17.5	多底物的酶催化反应	165
§ 17.6	酶催化反应的图形理论	169
§ 18	自动催化	174
§ 18.1	反应动力学特征	174
§ 18.2	化学反应定态的稳定性	176
§ 18.3	线性分析	177
§ 18.4	非线性分析	181
§ 18.5	Belousov-Zhabotinsky 反应	183

§ 18.6	化学反应动力学的特征敏感度分析	192
<b>第四章</b>	<b>链式反应</b>	198
§ 19	链式反应与链载体	198
§ 19.1	链式反应的表现特征	198
§ 19.2	链的引发	200
§ 19.3	链的终止	210
§ 19.4	链的传播	212
§ 19.5	链的分支	221
§ 20	链长	223
§ 20.1	链长的定态处理	223
§ 20.2	链长的几率处理	225
§ 21	定态速率	229
§ 21.1	长链反应	229
§ 21.2	推广的 Rice-Herzfeld 机理	231
§ 21.3	几种非长链的定态速率	236
§ 22	非定态速率	237
§ 22.1	线性体系	237
§ 22.2	准定态速率	242
§ 22.3	链的相互作用	244
§ 22.4	链载体在空间的扩散	254
§ 22.5	链载体寿命与反应几率不恒定的非定态速率	259
§ 23	燃烧与爆炸	262
§ 23.1	表现现象	262
§ 23.2	低压下限	267
§ 23.3	高压上限	270
§ 23.4	退化分支与冷焰	273
<b>第五章</b>	<b>表面反应</b>	277
§ 24	吸附作用	277
§ 24.1	物理吸附与化学吸附	277
§ 24.2	附着系数与碰撞效率	282
§ 24.3	吸附速率	284

§ 24.4	吸附平衡	290
§ 24.5	程序升温脱附(TPD)	297
§ 25	理想表面反应	299
§ 25.1	Langmuir-Hinshelwood机理	299
§ 25.2	Rideal机理	305
§ 25.3	理想表面的快速反应	310
§ 26	真实表面反应	314
§ 26.1	Темкин机理	314
§ 26.2	真实表面总包反应的速率方程	316
§ 26.3	反应网络	319
§ 27	扩散与Stephan流动	322
§ 27.1	外扩散	322
§ 27.2	Stephan流动	330
§ 27.3	内扩散	334
§ 27.4	区域过渡	339
<b>第六章</b>	<b>流动体系中的化学反应</b>	<b>342</b>
§ 28	理想流动体系	342
§ 28.1	停留时间分布与返混	342
§ 28.2	冷模试验	344
§ 28.3	无返混反应器	347
§ 28.4	全返混反应器	353
§ 29	较复杂的一些流动体系	361
§ 29.1	多段全混型流动的串联组合	361
§ 29.2	外循环式反应体系	366
§ 29.3	真实流动反应体系的模型化	368
§ 30	色谱与催化	373
§ 30.1	微型催化色谱技术	373
§ 30.2	色谱催化动力学	376
§ 30.3	色谱催化理论分析	381
§ 30.4	断流色谱催化理论分析	385
§ 31	扰动应答	388

§ 31.1	过渡应答	388
§ 31.2	传递系数和吸附系数的测定	396
§ 32	传热与化学反应	405
§ 32.1	化学反应体系的热爆炸与不同传热方式	405
§ 32.2	反应过程的变温情况分析	410
§ 32.3	反应的最佳化操作	415
§ 32.4	反应体系的稳定性	419
<b>参考资料</b>		<b>429</b>



# 目 录

<b>第七章 活化能与势能面</b> .....	441
§ 33 活化能.....	441
§ 33.1 Arrhenius 定理与基元反应的活化能.....	441
§ 33.2 有关活化能含义的两种解释.....	445
§ 33.3 阈能与势能垒.....	449
§ 34 粒子之间相互作用的势能.....	458
§ 34.1 经典碰撞理论中的活化能.....	458
§ 34.2 双粒子之间的相互作用势能.....	463
§ 34.3 三粒子体系的相互作用势能.....	478
§ 34.4 多粒子体系的相互作用势能.....	499
§ 35 势能面的量子理论.....	506
§ 35.1 Born-Oppenheimer 近似.....	506
§ 35.2 London 方程.....	509
§ 35.3 LEP 法及其改进.....	515
§ 35.4 构筑势能面的其它方法.....	523
§ 36 有关势能面的若干补充议题.....	529
§ 36.1 反应坐标与关键点.....	529
§ 36.2 BEBO 法.....	536
§ 36.3 选定三原子体系构型平面坐标系的方法.....	540
§ 36.4 量子力学非绝热过程.....	544
<b>第八章 反应活性与对称性</b> .....	549
§ 37 反应活性指标.....	549
§ 37.1 反应活性的静态指标.....	549
§ 37.2 反应活性的动态指标.....	554
§ 37.3 反应活性的两类指标之间的关系.....	559
§ 37.4 广义微扰理论.....	560
§ 38 轨道的对称性及其守恒.....	563