

化学动力学基础

[苏] E·И 伊列敏 著
陈天明 韩强 译

福建科学技术出版社

化⁸学动力学基础

[苏]E.И.伊列敏著

陈天明 韩 强译

福建科学技术出版社

一九八五年·福州

E.N.YEREMIN

The Foundations of Chemical Kinetics

Mir Publishers, Moscow, 1979

化学动力学基础

[苏]E.И.伊列敏著 陈天明 韩 强译

福建科学技术出版社出版

(福州得贵巷27号)

福建省新华书店发行

莆田县印刷厂印刷

开本787×1092毫米 1/32 15印张 330千字

1985年9月第1版

1985年9月第1次印刷

印数: 1—3,630

书号: 13211·28 定价: 2.85元

译者的话

化学动力学是研究化学反应速度和化学反应机理的学科，在生产实践中和科学理论上，除了对化学、化工领域有重要意义外，对许多诸如生物学、轻工、食品等学科和生产技术也有重大的影响。化学、化工工作者和从事与化学学科关系较密切的科技人员很关心这门基础学科，更希望能有更多的这方面的参考书。

苏联化学动力学专家伊列敏所写的《化学动力学基础》曾受到了好评。作者凭借长期的丰富教学经验和科研实践，对本书的内容作了颇有见地的选择和安排。既充分保证了传统化学动力学的内容，又反映了苏联科学家和伊列敏本人的科研成果和水平，使本书显得新颖。在传统化学动力学的内容处理上，始终比较严格，特别对统计热力学、气体分子运动论及其与动力学的联系作了较为详尽的讨论，相应的数学推导尽可能完整。在一定程度上可望收到模型清晰、推导流畅、结论明朗的效果。此外，作者还设置一些颇有趣味的一般化学动力学教科书未论及的内容：开放流动体系反应动力学、放电反应动力学和局部化学反应动力学。这部分内容在科研和生产实践中也常遇到，对有关的科技工作者和工程技术人员有较大的参考价值。我们认为这是一本有价值的教学参考书和科学技术读物。

本书是从苏联和平出版社的英文版本译出的。限于译者

水平，译文中缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

译者

1984年8月于福州

前 言

这本教科书取材于化学动力学讲义，作者曾经用此讲义在莫斯科大学当作一般物理化学教程的一部分对化学系学生讲授了十五年以上的时间。书的很大部分致力于基本概念的介绍，所以它可作为基础教材。另外，这本书还提供了比一般物理化学教程更详尽的某些理论问题。处理单分子反应的那些部分，增加了相当的份量，斯雷脱理论的详述就是一例。

此外，作者发现了斯雷脱理论可用作活化络合理论（过渡态理论）处理具体例子多方面的补充，这些例子是活化络合理论对包含各种构型络合物的双分子反应的应用，所计算的结果还同活化碰撞理论进行比较，这些知识对动力学理论在实际工作中的应用是行之有效的。过渡态理论的论述放在第五章统计热力学基础之后。在化学系讲授物理化学的经验表明，这部分内容可独立放在热力学基础中。

光化学反应动力学和发生放电的反应分设两章。这些论题的设立表明了作者的风格和作者在化学动力学相应领域里的研究方向。

溶液反应和溶液的匀相催化，安排在第十二章。在这里，对中间物的理论，尤其对莫斯科大学斯皮塔尔斯基教授的传统工作，用了很多的篇幅加以讨论。

作者考虑了回避详细介绍多相催化的问题，它是一个至少得增加三倍本书篇幅的广阔领域。

本书是为大学化学系和化工高等学校初学化学动力学的学生和想深入研究这个课程的人员而编写的。研究院和一切愿意学习动力学的人可发现这本书是很有价值的。

在本书第二版的修订中，我考虑了同事们的中肯意见，纠正了印刷中的错误，而且增加了反应速率测定和反应级数确定的方法以及有关局部化学过程动力学章节的新内容。

最后，作者谨向在完成本手稿时予以大力帮助的鲁伯脱莎娃和比洛娃表示真诚的感谢。

Б. И. 伊列敏

目 录

前 言	(1)
第一章 基本概念和经验关系式	(1)
§ 1.1 基本概念和定义	(5)
§ 1.2 动力学基本定律——浓度对反应速率的影响	(6)
第二章 动力学基本定律在简单反应上的应用	(12)
§ 2.1 一级反应	(12)
§ 2.2 二级反应	(19)
§ 2.3 三级反应	(26)
§ 2.4 反应速率的测定方法和反应级数的确定	(33)
第三章 动力学基本定律对复杂反应的应用	(51)
§ 3.1 可逆反应与对峙反应	(51)
§ 3.2 平行反应	(60)
§ 3.3 连串反应或连续反应	(62)
§ 3.4 n 个连串一级反应	(70)
§ 3.5 两个连串二级反应	(71)
§ 3.6 稳态近似法和复杂气体反应的机理	(76)
§ 3.7 动力学基本定律对开放体系反应的应用	(93)
第四章 温度对反应速度的影响	(101)

第五章 统计热力学基础	(110)
§ 5.1 熵和体系状态的混乱度.....	(110)
§ 5.2 体系的宏观和微观状态.....	(112)
§ 5.3 热力学几率和熵.....	(114)
§ 5.4 分子按其能量分布定律 (玻茨曼分布 定律).....	(119)
§ 5.5 分子配分函数的计算.....	(127)
§ 5.6 经典和量子统计中体系的配分函数.....	(128)
§ 5.7 配分函数、热力学函数和平衡常数.....	(133)
§ 5.8 一些能级简并度的数值.....	(140)
§ 5.9 理想气体配分函数的近似值.....	(141)
§ 5.10 各种分子运动类型的最简单配分 函数.....	(142)
§ 5.11 单原子和双原子气体熵的计算.....	(158)
第六章 气体分子运动论基础	(161)
§ 6.1 分子按其速度分量的分布.....	(161)
§ 6.2 分子速度的分布和马克斯威定律.....	(163)
§ 6.3 气体分子二元碰撞次数.....	(166)
§ 6.4 以两个平方项表示能量的有限能量值的 气体分子二元碰撞次数.....	(170)
§ 6.5 以s个平方项表示能量的有限能量值的 气体分子二元碰撞次数.....	(174)
§ 6.6 三元碰撞次数.....	(175)
§ 6.7 分子对容器壁碰撞的频率.....	(177)
§ 6.8 气体扩散.....	(178)
第七章 活化碰撞的简单动力学理论	(183)
§ 7.1 双分子反应.....	(183)

§ 7.2	单分子反应	(194)
§ 7.3	单分子反应的其他理论	(207)
§ 7.4	三分子反应	(232)
第八章	活化络合物理论 (过渡态理论)	(236)
§ 8.1	位能面	(236)
§ 8.2	反应速率的统计计算	(241)
§ 8.3	基本定律对个别反应类型的应用	(247)
§ 8.4	过渡态理论的热力学处理	(254)
§ 8.5	单分子反应	(258)
§ 8.6	三分子反应	(261)
第九章	链锁反应动力学	(269)
§ 9.1	一般概念	(269)
§ 9.2	链锁反应的初步几率理论	(284)
§ 9.3	热燃烧 (或爆炸)	(292)
第十章	气体光化学反应动力学	(299)
§ 10.1	均匀介质光的吸收	(299)
§ 10.2	光化学基本定律	(302)
§ 10.3	初期量子效率的确定	(308)
§ 10.4	无链锁反应的某些光化学反应动力学方程	(311)
§ 10.5	包含链锁反应的某些光化学反应动力学方程	(314)
§ 10.6	黑暗反应	(319)
§ 10.7	某些简单的光化学气体反应	(322)
第十一章	放电反应动力学和机理	(337)
§ 11.1	一般处理	(337)
§ 11.2	甲烷电裂解动力学	(338)

§ 11.3	低压辉光放电中碳氢化合物转化反应的	
	动力学和机理	(347)
§ 11.4	由空气或氮氧混合物合成氧化氮和	
	氧化氮的分解	(364)
§ 11.5	放电中分子活化作用的机理	(367)
第十二章	溶液反应动力学	(373)
§ 12.1	溶剂对化学反应速率的影响	(373)
§ 12.2	碰撞理论对溶液双分子反应的	
	应用	(375)
§ 12.3	溶液中的慢反应	(379)
§ 12.4	溶液中的催化	(381)
§ 12.5	酸碱催化	(386)
§ 12.6	均相催化中的中间产物和斯皮塔	
	尔斯基机理	(388)
§ 12.7	中间络合物理论对酶催化反应的	
	应用	(395)
§ 12.8	自动催化动力学	(402)
§ 12.9	诱导反应和化学诱导作用	(406)
§ 12.10	溶液中的快速反应	(414)
第十三章	局部化学反应动力学	(431)
§ 13.1	局部化学反应的概述	(431)
§ 13.2	局部化学反应的机理	(433)
§ 13.3	某些固体分解动力学的实验数据	(444)
第十四章	非平衡过程热力学中的化学反应	
	动力学	(455)

第一章 基本概念和经验关系式

物理化学涉及到主要以热力学和动力学为观点来研究化学体系（即发生化学反应的体系）。基于一个体系能学性质的研究和它的熵变的热力学讨论，指导了人们去确定化学反应的可能结果。有关一个反应的可能性所得到的结论，通常并不意味对我们所感兴趣的化学反应在给定的条件下将能真正地完成。例如 C （石墨） $\rightarrow C$ （金刚石），这个体系的热力学研究，即碳（石墨）的一种结晶型转变为另一种结晶型（金刚石），在一般条件（298.15k和1大气压）下，石墨比金刚石更为稳定，也就是存在着下面化学位的不等式：

$$\mu_{\text{石墨}} < \mu_{\text{金刚石}}$$

这就必然发生金刚石自发转化成石墨。然而，我们知道真实的情况不是这样。理论的推断和实际的观察之间的这种矛盾，要与只考虑体系始终态的热力学方法的局限性相联系。确实，在一般条件下，石墨的摩尔自由能比金刚石的低。这些能量的关系可用图解加以说明（图1·1）。

产生这种情况的原因就是重结晶的真实过程（即金刚石晶格转化为石墨类型）必须包含中间的阶段。中间物的形成（通常是构成扭歪的金刚石晶格）是与能量消耗总量等于 G 相联系的。所以，过程进行时能量真实的变化量以一曲线的最高点来表示，最大值与原来构型（金刚石）相比较的差值称为活化自由能。

换言之，体系从始态至终态的可能转移需要克服确定的

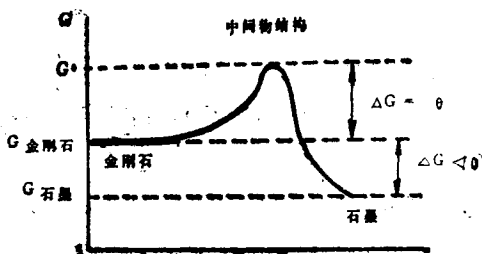


图1.1 在298.15k和一大气压下金刚石转化为石墨的吉布斯自由能的变化值

能垒。特别在低温时，这个能垒阻挡了真实过程的发生；在高温时，晶格中的原子运动得更为激烈，而具有更高的能量。所以促进了中间构型的形成——越过了能垒。的确，在足够高的温度下，金刚石自发地转化为石墨。

从前面的叙述可知，不考虑中间状态只顾及比较始终态的热力学，不可能提供热力学上可能过程的真实可行性的信息。

借助研究热力学的方法，寻找石墨和金刚石平衡共存的条件是可能的，这个条件就是化学位相等：

$$\mu_{\text{石墨}} = \mu_{\text{金刚石}} \quad (1.2)$$

在298.15k温度（按照近似计算）下，把金刚石加压至1500大气压。从这一点开始，石墨转化为金刚石变成了可能。然而，甚至在更高的压力下，当

$$\mu_{\text{石墨}} > \mu_{\text{金刚石}} \quad (1.3)$$

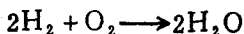
时，过程也全然不发生，或者转化的速率非常之慢，实际上不可能检查出金刚石结构的出现。其原因同样是在低温时难以越过能垒的障碍。在大约2000k的高温下，重结晶能容易地进行。在这样的条件下，金刚石形成的必要不等式(1.3)

仍要求相当高的压力（大于45000大气压）。

所以，基于一个体系的能学性质和它的熵值，热力学可能给出有关化学作用的最后结论，即有关平衡状态的判断。但是它不能提供到达这个结果所需要时间的情况。

在实践中很重要的一个量，即时间因素被一般的热力学论述所遗漏。另一方面，过程发生的时间问题是非平衡过程所考虑的（见第十四章）。

可引证许多例子，在这些例子中，由于略去了低速率热力学上可能的过程，因此实际上是不会发生的。氢和氧之间



的反应：伴随了大量自由能的减少：

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -109.0 \text{ 千卡}$$

在室温中，平衡几乎完全移向水的生成这一边，然而，已经知道氢氧混合气可以存在无限长的时间，而没有明显的水生成。在这里又一次出现了高能垒，为了形成中间状态需要消耗高的能量。但是对氢氧混合气体体系一加进催化剂（铂绒），反应就以很高的速度进行，产生了爆炸。

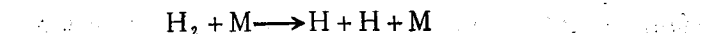
显然，单纯以热力学的观点来研究化学体系是不够的。从过程速率的角度来看，即用动力学的观点来进行研究是重要的，因为动力学判断了各种在热力学上已经指明可能性的化学反应的可行性，所以它有重大的实际意义。

其次，因为动力学允许人们洞察反应机理，即确定（多少有些可靠）到达最后产物所取路线的中间物反应步骤，所以它有重大的理论意义。水生成的动力学研究表明，在第一阶段中，出现了化学上高度活化的游离原子和游离基，且很快地转入进一步的转化：

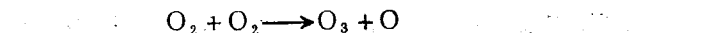
(1) 游离的氢氧基生成：



(2) 氢分子与一个粒子碰撞而解离:

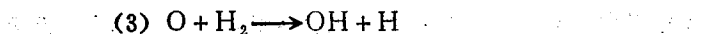
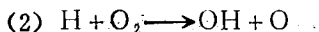
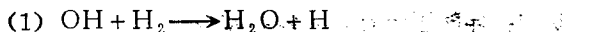


(3) 臭氧和氧原子的形成



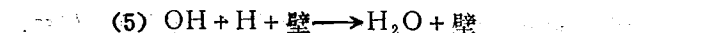
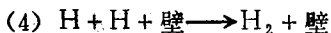
这些过程全都需要大的能量(例如,为了 H_2 的解离,需要103.5千卡/摩尔);这些过程的发生就产生了氢和氧之间的反应。所需的能量是消耗在克服主要的能垒障阻上。

(1)、(2)和(3)阶段所形成的活化粒子和具有饱和键的分子相作用,这些就持续和加速了反应的过程:

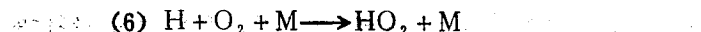


最后,在活化粒子失活过程中产生了一个重要的作用,使得反应在无爆炸下可以进行到底。

在反应器壁上原子和游离基被破坏的那些过程:



和它们大量被破坏的那些反应:



是有区别的。最后这个方程式将详细讨论。它描述了三者碰撞过程的反应;三者碰撞就是指三个粒子(一个氢原子、一个氧分子和第三个分子)的碰撞(也称为三元或三体碰撞);因为要通过能量的转移使新形成分子(HO_2 自由基)起稳定作用,这第三个粒子参与是必要的。

有趣的是, HO_2 自由基的形成原先是为了解释氢的氧化作用所观察到某些特殊情况而假设的。因为在孤立的情况

下，只有它维持了反应，所以假定其活性是低的，一个HO₂游离基的形成主要是意味着一个活性很高的粒子（氢原子）的消失。HO₂游离基的形成和存在新近已被直接的实验观察所确认。原先HO₂游离基似乎是在书写的钢笔尖下发现的。

§ 1.1 基本概念和定义

让我们首先明确反应速率的定义。混合气体和液态溶液的反应速率定义为，在单位时间单位体积中一种反应物或一种生成物量变化的速率。每单位时间体系中所给定物质量的变化可用导数表示，这里 N 是物质的摩尔数， t 是时间。如以 V 代表体系的体积，那末瞬时（真实的）速率应由下式决定：

$$\omega = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt} \quad (1.4)$$

在这个表示式中，因生成物的浓度随时间增加而增加，所以加号用于生成物；由于反应物的浓度随时间延长而减少，就对反应物赋予减号。这样，反应速率总是正值。表示式(1.4)是反应速率的严格定义，对一般情况和体积可变的体系，它都适用。然而，适合于体积不变体系的反应，还使用了一个简单的方程。因为比率 $N/V = C$ 等于物质的浓度（摩尔浓度），在体积不变下，应有：

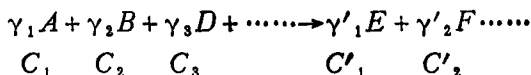
$$\omega = \pm \left(\frac{dc}{dt} \right)_v \quad (1.5)$$

此时，最简单的反应速率（在体积固定下）定义变成：单位时间内给定反应物或生成物浓度的变化值。显然，方程式(1.5)可用于事实上无限制的溶液反应；只要反应在密闭反应器中进行，方程式(1.5)也适用于含气体的反应。因

为体积保持不变，表示式(1.5)能够更简化，

$$\omega = \pm \frac{dc}{dt} \quad (1.6)$$

必须指出，若体系所发生的反应包含几种物质，例如A, B, D, ……，E, F，也就是说，



(这里 C_1 是经过若干时刻后反应物的浓度)，为了准确地确定反应速率，应充分跟踪一种反应物的浓度变化。其他反应物的浓度变化总可以从化学计量系数 γ_1 的比率换算出来。

例如，反应物A的速率

$$\omega = - \frac{dc_1}{dt}$$

是以下列方程式与其他反应的速率相联系起来的，

$$\begin{aligned} \omega &= - \frac{dc_1}{dt} = - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{dc_2}{dt} = - \frac{\gamma_1}{\gamma_3} \cdot \frac{dc_3}{dt} = \dots \\ &= \frac{\gamma_1}{\gamma'_1} \cdot \frac{dc'_1}{dt} = \dots \end{aligned} \quad (1.7)$$

§ 1.2 动力学基本定律——

浓度对反应速率的影响

如果体系的温度保持不变，那末可通过组成该体系的各种物质的浓度来确定反应速率。首先，人们应陈述一个给定反应的反应物浓度。然而，反应生成物的浓度也经常牵涉到反应速率：若它们加速了反应，就称为自动催化作用，若减慢了反应，就叫做自抑制作用。如果反应的速率受一个存在于体系中而始终数量不变且不直接参与反应的物质（或一个物