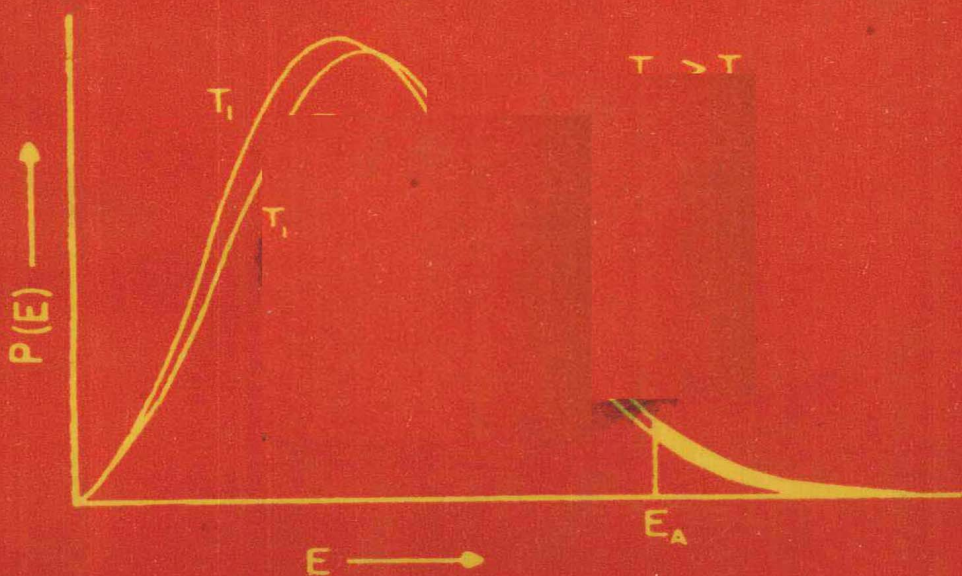


# 現代化學反應論

著者：Henry Eyring  
Edward M. Eyring

譯者：丁 陳 漢 蓀



臺灣中華書局印行

中華民國六十年三月初版



# 現代化學反應論

基本定價一元四角

(郵運滙費另加)

f. 4.37

譯者

丁 陳 漢 蓀

發行者

臺灣中華書局股份有限公司代表  
劉 克 震

印刷者

臺北市重慶南路一段九十四號  
臺灣中華書局印刷廠

發行處

臺北市雙園街六〇巷九〇號  
臺灣中華書局

臺北市重慶南路一段九十四號  
郵政劃撥帳戶：三九四二號  
Chung Hwa Book Company, Ltd.  
94, Section 1, South Chungking Road,  
Taipei, Taiwan, Republic of China

(臺總)甲書

XXXXXXXXXXXX

## 譯 者 序

XXXXXXXXXXXX

化學反應的理論在一般物理化學課程中是常常被忽視的，但近年來在這方面的理論和實驗技術確有很大的進展。Henry Eyring 教授是在這一方面的先驅者，他對反應論的理論和實驗的供獻，實在不容易以幾句話來說明。在這本小書裏他親自引領我們瀏覽一下這一門學問中最有趣的一些實驗工作和理論的解釋，這可以給初學者一開眼界，對有志鑽研的人他也提供了十分完整的參考書和文獻以資按圖索驥。

去年我在臺大教五十八年度化工系及化學系一年級學生普通化學時，曾多方鼓勵同學做一些翻譯的工作。我們選了十幾本書，同學們早就完成了初稿，我直到最近才將這本書的稿子修改整理完畢。希望能在他們三年級讀物理化學的時候之前出版也許對他們還有一點點用處。

丁 陳 漢 蓀

中正理工學院化學系

民國五十九年四月

## 序

這本書的主要目的是要讓一般大學學生了解近三十年在化學反應速率方面的重要進展，以如此短的一本書而要想完全了解這方面的學說是不可能的。然而，希望至少有一些讀者能受到研究反應論的化學家們對此學科的熱誠所感染，而能更進一步向化學反應論方面鑽研。同時亦希望此書能為專家及初學者供給一些有用的常識，雖然大部分知識在其他的刊物中都可找到。

在一點簡短的引言之後的四章都是關於絕對速率的理論及其實驗上的應用。結尾的一章將討論最近在反應動力論方面最有趣的發展——溶液中快速反應的實驗研究。

在每一章中，方程式及圖片均編以連續的號碼。例如，式 4.23 第一個數字是指章號，而後面的數字是指在這一章中這方程式的順序。在某些地方簡寫 Q.C. 是指 Henry Eyring, J. Walter 及 G. E. Kimball 所著之量子化學。

每一章之後的參考書，事實上祇是各章內容的簡要書目。

Henry Eyring  
Edward M. Eyring

一九六三年一月  
於猶他州鹽湖城

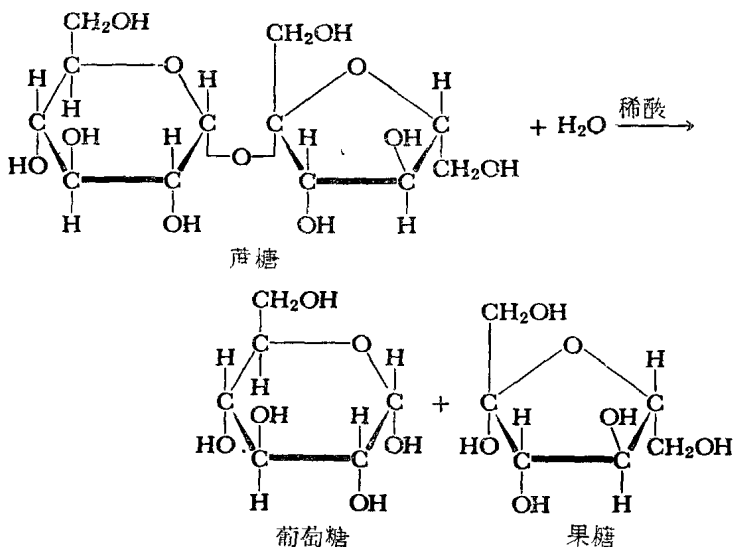
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

## 第一章 活性狀態觀念的起源

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

我們在日常生活中所觀察到一種最有趣的現象就是各種物質(無生物及生物)的生長變化過程。例如在現代都市染污的空氣中如何會生成美麗而對稱的雪花，顯然雪花結晶表面對於水分子有比其他相似的分子有更大的親和力。化學家常利用此種結晶生長的性質而用從一過飽和之溶液中再結晶的方法來精製物質，結晶生長是大自然選擇反應物的一種極顯著的例子。一個更奇怪的例子是  $\alpha$  氨基酸  $\text{NH}_2\text{CH}^\alpha\text{RCOOH}$  生長加長成為人體中各種蛋白質。這兒反應物不僅只限於一羣 20 種氨基酸，而且氨基酸必須成 L-形式者才能參加反應(看圖 1.1)。更奇怪的，在地球上所有的生物都具有此種選擇性，在它們的蛋白質結構中拒絕 D-氨基酸。本書的目的是說明現代反應動力論的原理如何對這些及其他有趣的反應速率現象提出滿意的解釋。

化學反應論的開始是 1850 年由於 Wilhelmy 對蔗糖旋光性的研究而引起。利用一偏光儀他研究以下反應：



蔗糖將平面偏極光的平面向右旋(順時針)，然而隨着蔗糖分解的過程，偏極光漸向左旋，因為產生的果糖將極化光的平面向左旋的效果大於葡萄糖使之右旋的效果。Wilhelmy 注意到蔗糖的濃度隨着時間以指數函數的形式遞減，此結果可以下列數學式表之：

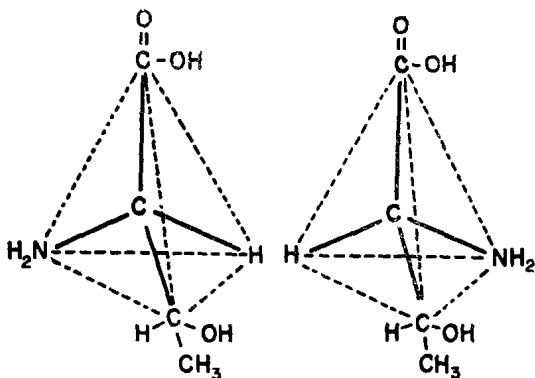


圖 1-1 L和D式的  $\alpha$ -threonine, 這是一種食物中基本氨基酸

$$-dc/dt = k_1 c \quad (1.1)$$

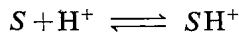
$$\ln c = k_1 t + \text{常數} \quad (1.2)$$

$$\text{因在 } t=0 \text{ 時 } c=c_0 \quad (1.3)$$

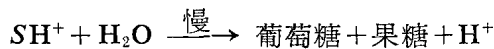
$$\text{所以 } c = c_0 e^{-k_1 t} \quad (1.4)$$

$c$  表示時間  $t$  時蔗糖的濃度， $k_1$  是此反應的速率常數。此速率常數  $k$  實際上是溫度與壓力之函數。Wilhelmy 是首先提出第一階反應的速率定律的人。這在水溶液的反應因在速率公式中只含濃度的一次函數，所以這反應稱爲一階反應，通常反應階數並不一定是整數或正數，因爲在全反應中，可能有數種反應連續進行。反應階數 (Reaction Order) 不可與反應分子數 (Molecularity) 搞混。反應分子數必定是 1, 2 或 3 等正整數。是參與某一步反應的分子數。在 Wilhelmy 的實驗中，硝酸是催化劑使得蔗糖分解加速，但蔗糖的轉化，或加水分解時，硝酸不會消耗。

蔗糖的轉化比事實上比 Wilhelmy 的想法複雜得多。將蔗糖表爲  $S$ ，實際的反應是



然後



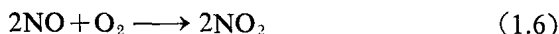
$$\begin{aligned} -d[S]/dt &= k[SH^+][H_2O] \\ &= kK_e[S][H^+][H_2O] \end{aligned}$$

因此在 1.1 式中的  $c$  實際上代表  $SH^+$  的濃度而不是蔗糖的濃度，速率公式中沒有水是因爲水是溶劑。反應在水溶液進行時，水的濃度變化很小可忽略。在此狀態下蔗糖的轉化應正式命爲“假一階”反應。

現代反應論另一重要的發展是由 Guldberg 和 Waage 所提出的質量作用定律(Principle of Mass Action)。Van't Hoff 說明在平衡時，反應淨速率爲 0，即在平衡時正逆反應之速率相等，因此我們可導出

$$\begin{aligned} [a][b]k &= [c][d]k' \\ \frac{[c][d]}{[a][b]} &= K_c = k/k' \end{aligned} \quad (1.5)$$

$k$  是正反應的速率常數， $k'$  是逆反應的速率常數。於 1864 和 1879 年間，Guldberg 和 Waage 在許多研究論文中描述且說明簡單反應速率和反應物濃度的關係，例如酒精和醋酸生成酯和水的可逆反應。今考慮一簡單的氣體反應



NO 消失的速率等於  $k_1(\text{NO})^2(\text{O}_2)$ ，在這反應式中的濃度項的冪數即是反應物在平衡式中的係數。很多有趣的化學反應常經由許多不同反應而成，這時反應式中的係數和在全反應速率的微分方程式中的冪數，就不相等了。由此，質量作用定律的觀念只能用在平衡，而不能普遍地解釋反應速率。1877 年，Van't Hoff 也獨立地導出了質量作用定律，並用在不均勻系統的平衡現象引起大家的興趣去做化學反應的精密研究。

在 1889 年 Arrhenius 發表論文道：分子在反應時必須先進入一活性狀態，他發現溫度對蔗糖的加水分解的速率的影響很大（圖 1.2），不能以分子動能之增加或酸催化劑分解度增加來說明。Arrhenius 也知道 Van't

Hoff 研究所得平衡常數  $K_e$  和溫度的函數關係。Van't Hoff 的公式如下：

$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (1.7)$$

能量  $\Delta E$  等於在定體積下的反應熱，由 (1.5) 和 (1.7) 式

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (1.8)$$

Van't Hoff 建議 1.8 式可分成二方程式

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k}{dT} &= \frac{E}{RT^2} + A \quad \text{和} \\ \frac{d \ln k'}{dT} &= \frac{E'}{RT^2} + A \end{aligned} \quad (1.9)$$

$\Delta E = E - E'$ ， $A$  是常數，通常  $A$  取 0 時與實驗結果正相符，因此 Arrhenius 得到下列公式

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (1.10)$$

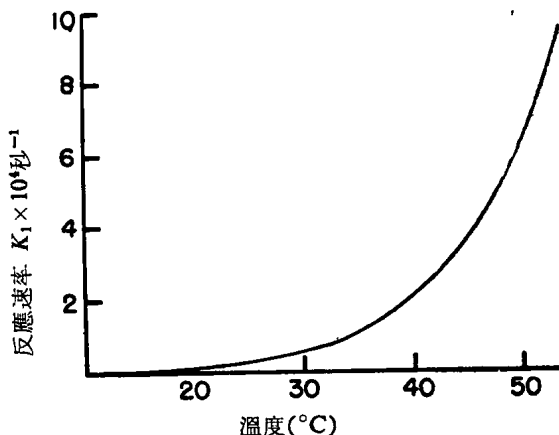


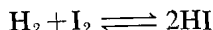
圖 1-2 蔗糖水解速率和溫度的關係， $[\text{H}^+] = 0.19M$  5% 的糖溶液 (Moelwyn-Hughes, 1934)

這關係通常稱為 Arrhenius 公式。

Arrhenius 更假設  $E_A$  是常數(大約正確), 積分 1.10 式得

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \text{常數}, \text{ 或 } k = Ae^{-E_A/RT} \quad (1.11)$$

1.11 式和蔗糖轉化數據的實驗結果並不相符, 在  $0^\circ\text{C}$  至  $40^\circ\text{C}$  之間, 反應能  $E_A$  隨溫度之升高而急速下降, 在  $\text{H}^+$  催化系統內  $E_A$  減少的速率大約是  $-223 \text{ cal/deg}$  下降。對以下氣體反應, Bodenstein (1894–1898) 的結果和 1.11 式很相符合



(通常可認為是四中心二階反應 (Porter, 1956))

雖然這裏  $E_A$  仍有一定的溫度係數, 對在  $283^\circ\text{C}$  至  $508^\circ\text{C}$  的逆反應大約是  $+35 \text{ cal/deg}$ 。正如在圖 1.3 所看到的, 1.11 式和 Bodenstein 的實驗結果在一很大的溫度範圍內相符合。Arrhenius 的成就並不僅是提出這個數學公式, 而是對  $E_A$  的解釋, 他說在一反應系中, 普通分子和活性分子保持平衡, 但只有活性分子有足够的能量產生反應。很明顯的, 在 1.10 和 1.10 式中的活化能  $E_A$  是活性分子的平均能量和普通分子平均能量的差。Tolman (1927) 證明 Arrhenius 公式不能簡單地積分, 除非這二平均能量的溫度係數大致相同。

Arrhenius 的活性分子觀念, 可用來解釋常見的現象, 溫度升高  $10^\circ\text{C}$  時, 反應速率大約加倍, 這在  $E_A = 20\text{--}40 \text{ kcal/mole}$  時方成立, 例如,  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow$

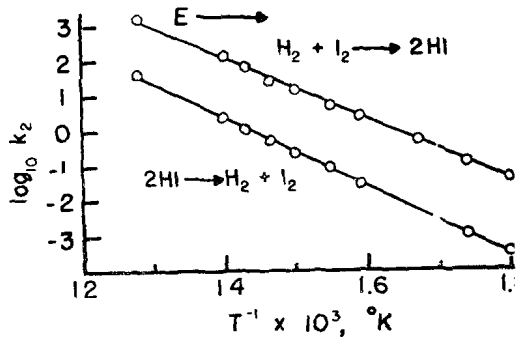


圖 1-3 碘化氫反應的 Arrhenius 圖 (Bodenstein)

$2\text{HI}(\text{g})$  在  $25^\circ$ 。一氣壓下  $E_A \cong 42.4\text{kcal}$ 。移動能，轉動能，振動能都能供給反應分子的活性  $E_A$ ，能能量分佈函數的形狀示於圖 1.4，當溫度僅稍稍增加時，一具高能的活性分子增加很多，此種分子才能引起反應，但要注意的是有許多化學反應其速率與溫度無關。在清潔的鎢表面氮氣的吸附，或  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$  離子在人體內的酶催化水解都不遵守 Arrhenius 的公式。

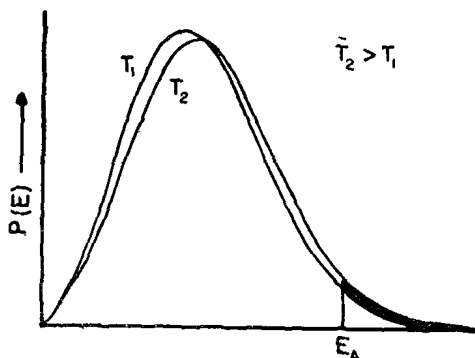


圖 1-4 分子能量分佈與絕對溫度的關係

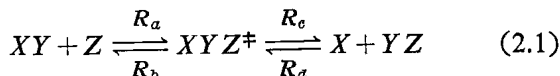
## 參 考 書

- Frost, A.A., "Effect of Concentration on Reaction Rate and Equilibrium," *J. Chem. Ed.*, **18**, 272 (1941).
- Forst, A.A., and Pearson, R.G., "Kinetics and Mechanism," 2nd Ed., Chaps. 1, 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.
- Leicester, H. M., Leister, H. M., and Klickstein, H. S., "A Source Book in Chemistry," pp. 396-400, 468-471, McGraw-Hill Book Co., New York, 1952.
- Johnson, F. H., Eyring, H., and Polissar, M. J., "The Kinetic Basis of Molecular Biology," Chap. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
- Moelwyn-Hughes, E.A., "The Kinetics of Reactions in Solution," Chap. 2, Oxford University Press, London, 1947.
- Porter, G., "Kinetics of Reactions in Gases," *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **7**, H. Eyring, ed. (Annual Reviews, Inc., Palo Alto, 1956).
- Tolman, R. C., "Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry," Chap. 20, Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1927

## 第二章 位 能 面

### 引言

我們應如何利用 Arrhenius 的活性分子觀念來計算化學反應的速率？我們先考慮以下化學反應：



$XYZ^\ddagger$  稱為活化物，這是  $XY$  和  $Z$  碰撞時所產生的中間物。假設  $XYZ^\ddagger$  是直線形的，原來在  $XY$  間的鍵 ( $X, Y$  不一定是原子) 部份減弱，因為  $y$  與  $Z$  間的新鍵漸形成。 $XYZ^\ddagger$  不代表 Arrhenius 的活性分子，活性分子是具有足夠能量的  $XY$  或  $Z$  分子，這些高能是活性分子可以碰撞而生成活化物或過渡狀態，活化體必須有一定的結構。

$XYZ^\ddagger$  濃度很小，因為  $XYZ^\ddagger$  分子的位能很高。在這裏我們該先討論一下位能曲線的性質，暫時不管原子相互作用的原因，則含有二個或二個以上原子的分子，其位能是原子相對距離的函數。氫分子的基本狀態中位能變化情形正如圖 2-1 所示的位能曲線圖。吸引力和排斥力的合力  $F$  在平衡態（原子核距離， $r=0.75\text{\AA}$ ）時等於零。若將位能零點定於原子核相距無限遠時，則其距離等於  $r$  其位能為極小值。更複雜的狀態下，當分子含有  $n$  個原子，則須要  $(f+1)$  度空間才能表示位能和原子核

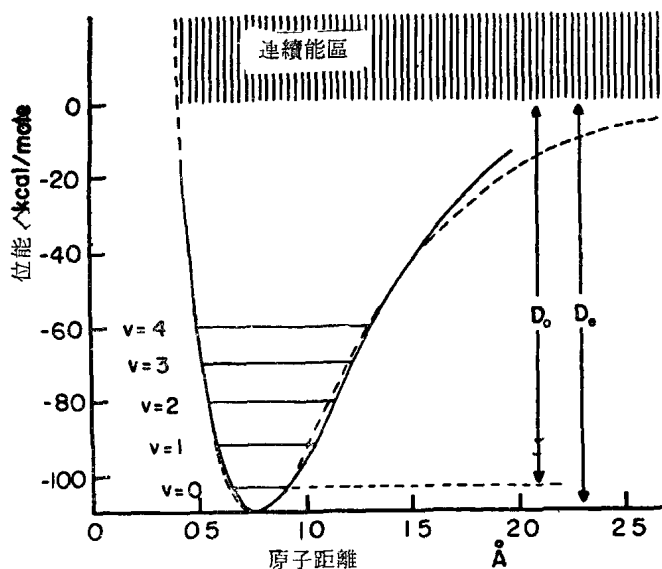


圖 2-1  $H_2$  基本狀態 (ground state) 的位能曲線。水平線表示的振動能階 (vibrational level)。實線是由勞伯氏 (Rydberg) 的光譜分析數據所得。虛線表示的曲線為摩斯 (Morse) 曲線。

位置的函數關係。 $f$  是能表示  $n$  個原子核位置的獨立變數。設  $XYZ^\ddagger$  形成直線性配置 (linear configuration)，其中  $XYZ$  代表原子。若已知三原子中二個原子核距則

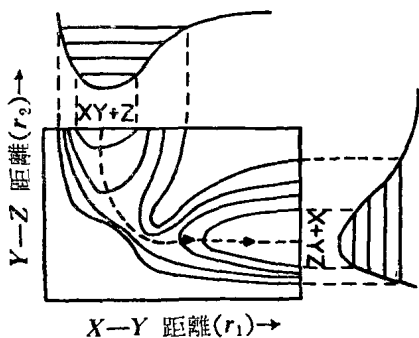


圖 2-2  $XY + Z \longrightarrow X + YZ$  反應的位能面。

可決定三原子的位置，所以  $f$  等於 2。因此線性  $XYZ$  系統（圖 2.2）的位能位置空間為 3 度空間。位能在此坐標系中為垂直坐標軸。

現在觀察  $XY$  和  $Z$  間的反應，反應是沿著反應物到生成物的最低能量路徑進行的，圖 2.2 的點線稱為反應坐標（reaction coordinate）。在直角坐標系中，若位能是垂直軸  $z$ -軸，原子核距  $X\cdots Y$ （以  $r_1$  代表）及  $Y\cdots Z$ （以  $r_2$  代表）分別以  $X, Y$  軸表示，則在位能表面上活化物（activated complex） $XYZ^\ddagger$  的位置是一個鞍點（saddle point），而其位置位於穩定分子  $XY$  及  $YZ$  的較低能量區之間。在此必須強調活化狀態（activated state）須具有活性能量而且具有過度狀態的特殊幾何形狀。順著反應坐標看，過度狀態在位能面上的最高點，所以沿著反應坐標運動， $XYZ^\ddagger$  在兩個方向均會分解。但依垂直於反應坐標的方向看， $XYZ^\ddagger$  是穩定的，可以在這個坐標方向振動。

本章的主要目標是如何在位置空間中求出位能面，為了說明位能與原子位置的關係，我們須要有一些波動力學的基本知識。

### London 公式

原則上，化學反應的位能面能够由量子力學的計算來決定；但實際上，即使只有牽涉 3 個電子的  $H_3$  系統，其計算也是非常困難，因此還是要用到 H. Eyring 及 M. Polanyi 所得到半經驗的  $H_3$  系統位能面。這個半經驗的位能面及由 Sato 最近提出較精密的位能面都是基

於 London 公式。我們將說明 London 公式如何應用在  $H_2$  系統的反應論上。我們選擇這個系統，不僅是由於  $H_2$  的位能面能够很方便的繪製在三度空間中，而且是由於在  $H_2, H_2D, HD_2$  等系統中，反應絕對速率的理論已經得到很滿意的證實。

量子力學的主要目標是計算一個簡單的電子及原子核系統最低的能量。最低能量狀態是分子中最穩定的，而且一般說來絕大部份分子都是處於這個狀態中。電子的瞬時位置和速度是不可能同時測定的，而且精定的精確度不可能同時大於 Heisenberg 不確定原理中的 Planck 常數：

$$\Delta p \Delta q \approx h \quad (2.2)$$

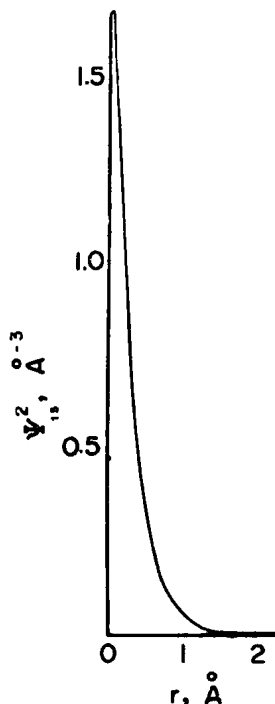
其中  $\Delta p, \Delta q$  代表動量及位置的精密度，Planck 常數  $h = 6.62 \times 10^{-27}$  erg-sec。電子具很小的質量，因此電子的動量及位置的不準度與電子的動量及位置的絕對值差不多大小。因此，我們必須用波動力學的波動函數或特性函數  $\psi$  以表示電子或原子核的運動，這個與光學中將光量子(光的微粒)當做波來處理是完全類似的。在體積  $d\tau$  中電子出現的或然率  $p$  與  $\psi\psi^*d\tau$  成正比， $\psi^*$  是  $\psi$  的共軛複數，只要以  $-i$  取代  $\psi$  中的  $i$ ，便很容易的得到  $\psi^*$ 。我們不能用  $\psi^2$  而用  $\psi\psi^*$  是因為或然率  $p$  不應該是虛數。圖 2.3 及圖 2.4 表示氫原子中  $\psi\psi^*d\tau$  與  $r^2\psi\psi^*dr$  與  $r$  間的關係， $r$  是電子和核子的距離。 $r^2\psi\psi^*$  為徑向分佈函數，為電子位於與原子核距離為  $r$ ，而厚度為  $dr$  的同心球殼內的或然率。

單質點的 Hamiltonian 公式是

圖 2-3 氫原子的  $\psi_{1s}\psi_{1s}^*$  圖。電子與原子核距離  $r$  為橫軸，

$$\psi_{1s} = \left( \frac{1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$Z$  是原子核的電荷， $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ ， $1s$  代表主量子數  $n=1$ ，方向量子數  $l=0$ 。因為  $l=0$ ，波動函數是對原子核成球形對稱。



$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (2.3)$$

這是以系統中質點的動能  $T$  及位能  $V$  的總和。依照量子力學的一個基本假設， $n$  個電子及  $n$  個固定原子核的 Hamiltonian 須以下列算子 (operator) 表示

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{A1} \frac{Z_A e^2}{r_{A1}} + \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

其中  $e$  為電子的電荷； $m$  是電子的質量； $r_{A1}$  是第  $i$  個電子與第  $A$  個核的距離； $r_{AB}$  是任何一對原子核  $A$  與  $B$  的