

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

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 4.125 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

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。

蔡锦生

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：吉林大学蔡镛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

目 录

第一章 绪论	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
第二章 典型反应	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
第三章	催化反应	128
§ 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	131
§ 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
第四章	链式反应	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	表观现象	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
第五章	表面反应	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
第六章	流动体系中的化学反应	342
§ 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
参考资料		429

第一章 绪 论

§1 什么是化学反应动力学

§1.1 学科的内容与任务

虽然人们对于反应速率的研究已经有了二百多年的历史，但是如果以质量作用定理的建立作为化学反应动力学成为一门独立学科的开始，那末这门学科的历史也只是一百年稍多一些。与物理化学的其它领域(例如，化学热力学)相比，可以算是一门比较年青的学科，但它已成为一门内容十分广泛而具有众多分支的学科。开始人们只是对于总包反应(overall reaction)进行唯象的研究，进而逐步深入到了了解反应机理，然后从宏观与微观两个方向不断纵深地发展。宏观方面与化工过程的反应器设计，物理的传递过程相关联，形成了宏观动力学，这是化学反应动力学的一个重要组成部分。微观方面则转向单个反应步骤的研究。近十多年来，由于微观实验技术的不断发展使得在分子水平上研究化学反应动力学(Chemical Reaction Kinetics)成为可能并获得了重要的突破，开创了化学分子反应动态学(Chemical Molecular Reaction Dynamics)这一新的分支。总括起来，从动态角度由宏观唯象地到微观分子水平地探索化学反应的全过程这就是化学反应动力学这门学科所要探讨的主要课题。

化学反应动力学的任务，一般地说，就是研究化学反应的速率与探求反应机理，具体地说来，大致可以分为三个方面：1. 研究化学反应过程的内因(如：反应物的结构与所处的状态等)与外因

(如催化剂与辐射等的存在与否)对于化学反应的速率和方向的影响; 2. 揭示化学反应过程的宏观与微观机理; 3. 定量地研究总包反应, 各个基元反应(elementary reaction)和基元化学物理反应(elementary chemi-physical reaction)。

如上所述, 化学反应动力学是以动态的观点去研究化学运动全过程的学科。而化学运动是一种比机械运动和物理运动更高级的运动形态。因之, 在研究化学运动时不可避免地包含着机械运动与其它物理运动。如与光、电、热的传递过程等相关的运动, 对于化学反应动力学的研究常常是十分重要的。当然不能把化学运动归结为这些较低级运动的简单加和。另一方面化学运动也被包含在其它更高级的运动形态之中, 例如, 生物运动就包含有化学运动, 但这些化学运动属生物学科及其分支学科的研究对象, 在本书中, 我们不予讨论。

由此可见, 化学反应动力学是一门内容极为广泛而又正在迅猛发展之中的学科。她包含了许多十分重要的分支, 例如: 链式反应、催化反应、聚合反应、光化学与激光化学反应动力学等等。我们不可能企图在本书中全部反映出这些内容。我们将限制自己的讨论在化学反应动力学基本原理方面, 并对个别较重要的分支作简要的探讨, 而略去了对于若干其它分支的讨论, 对这内容有兴趣的读者请分别阅读有关专门性的著作。

§ 1.2 化学反应动力学与热力学的关系

化学反应动力学与热力学之间存在着十分密切的关系。如所周知, 经典热力学只研究一个过程的起始状态与终结状态, 而不去研究过程进行的各个瞬间状态, 因此从经典热力学观点研究化学反应只能了解一定条件下反应物是否可能成为预期的产物。如果可能, 热力学至多也只能提供预期产物最多不能超过的平衡产

量(假定不把产物单独地由反应体系中分离出去)。至于实际上得到的产量是多少,需要多少时间,以及反应体系中反应物转化为产物要经历怎样的过程等等,经典热力学中都不能给予回答,这些命题均有待于化学反应动力学去解决。也就是说,热力学只是从静态的角度(相对静止的观点)来研究化学反应,而动力学则是从动态的角度(绝对运动的观点)来研究化学反应。因此动力学的任务比热力学更为复杂和艰巨。从原则上讲,热力学的一切结论都应该可以利用动力学的结论在一定极限条件下得到。但事实上,尽管动力学本身已有了很大的发展,但还远远不能满足此种要求。反之,动力学的结论原则上不能由热力学的结论得到。当然这决不意味着不可能从热力学(以及热化学)的性质与动力学参数之间找到相关性的联系。事实上,许多学者对这方面进行探讨已得到许多令人兴奋的成果。人们还把这方面的工作称作为“热化学动力学(Thermochemical Kinetics)”。^[59]

近年来把热力学研究的方法推广到包括化学反应在内的近平衡与远平衡体系,建立了不可逆过程热力学与非平衡态热力学这些新的分支学科。严格地说,这些分支学科也属于对相互作用体系进行动态的研究。不少化学反应动力学方面近代的书籍中往往也包含这方面的内容。关于这方面的知识,在丛中另有专门著作,本书中只在有关章节作简略的讨论。

§ 1.3 化学反应动力学的逻辑结构

最常见的一些化学反应,尽管在形式上十分简单,但从化学反应动力学的观点来看,往往是十分复杂的。例如:溴化氢的合成,其总包反应的化学计量方程为:



这并不意味着一个氢分子径直地与一个溴分子直接反应生成两个

溴化氢分子。事实上，这个总反应是由以下一些基元反应所组成的， [84, 120, 121, 196]



以上每一个基元反应又是由许许多多基元化学物理反应所组成。同一基元反应的不同基元化学物理反应，参加反应和生成的化学粒子(分子、原子、离子或自由基)其宏观的化学性质是等同的，都可以用如上所示的化学反应式来表征。但是它们的微观的物理性质有所不同。例如，粒子运动可以处于不同的量子数的状态，粒子间相对的空间配置，速度的大小和方向等微观性质彼此可以有所异差，因此，从理论上考虑，化学反应动力学的原理大致包括以下四方面的问题。

① 对于微观的基元化学物理反应进行分子水平和量子状态的研究。这部分的理论完全是微观性质的，原则上讲应该用量子理论进行处理。

② 从微观的基元化学物理反应的行为出发，探讨宏观的基元反应的动力学行为；从个别的微观性质来寻求平均的宏观性质。这是从微观到宏观过渡的理论。从本质上讲，这些理论具有统计平均的性质。

③ 以基元反应动力学的行为作为已知的出发点来推求总包反应的动力学行为。由于基元反应本身属于宏观范畴，因此，这部分理论当然也是宏观的。由于这里不去追究基元反应动力学行为的由来，所以探讨是唯象的。但另一方面由于基元反应是总包反应的内禀的成分，因此也有一定的内禀性质。此为化学反应动力学

的经典理论。

④ 以总包反应动力学的行为作为出发点来研究 化学 反应与流动、传质、传热等物理过程相互作用的后果，这类理论和化工生产，反应器设计等课题密切相关，习惯上常称之为宏观动力学。但如上所述，第③种理论也是宏观的。

上述四种理论中①是微观的，③与④是宏观的、②是从微观到宏观过渡的理论，但这与化工上的习惯是不尽相同的。

对于上述四方面理论的前两种，常归之于反应动态学，当然反应动态学也是反应动力学的一个重要组成部分。从化学反应动力学的理论构架考虑应依上述次序排列、但为便于讨论，考虑到认识过程次序，在本书上册中主要讨论③、④两方面内容，而下册则主要讨论另外两方面内容。但是理论有时不易严格区分，我们的讨论亦有所交错。

应该注意：总包反应、基元反应与基元化学物理反应是对立统一的，它们之间既有区别而又密切相关。这和空气、氧和氮等单质与分子之间的关系是相似的。微观的分子集合为宏观的单质(或组元)，若干种单质结合为混合物料(空气)。类似地，微观的基元化学物理反应集合为宏观的基元反应，若干种基元反应结合为总包反应。这里包含着局部与整体、原因与结果，现象与本质等辩证统一的关系。

若总包反应只包含一种基元反应时，这样的总包反应称为简单反应(simple reaction)。反之，包含不止一种基元反应的总包反应称为复杂反应(complex reaction)。这与纯物料(包含一种组元)与混合物料(包含多种组元)可作类比。