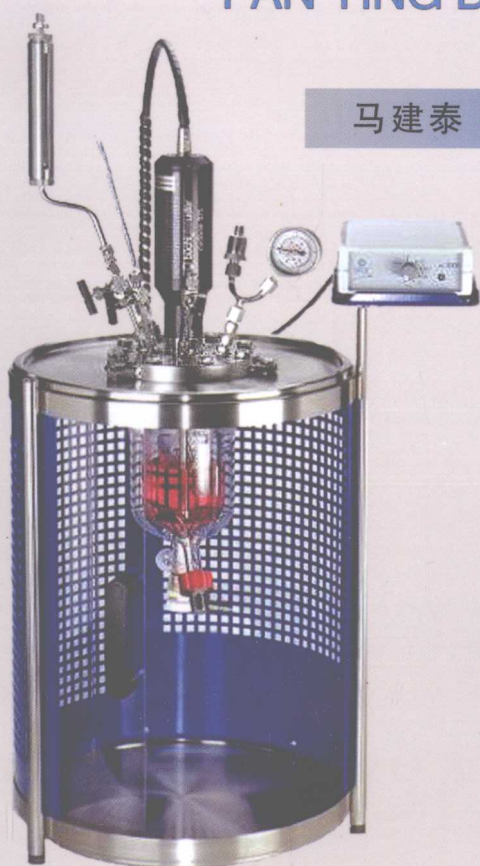


反应动力学与 机理

FAN YING DONG LI XUE YU JI LI

马建泰 李茸 苏中兴 孟益民 编著



兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

反应动力学与机理/马建泰等编著. —兰州:兰州
大学出版社, 2008. 12

ISBN 978-7-311-03175-6

I. 反... II. 马... III. 反应动力学—反应机理
IV. 0643. 12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 197935 号

策划编辑 施援平
责任编辑 施援平 丁武蓉
封面设计 王 笃

书 名	反应动力学与机理
作 者	马建泰 李 茸 苏中兴 孟益民 编著
出版发行	兰州大学出版社 (地址:兰州市天水南路 222 号 730000)
电 话	0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心) 0931-8914298(读者服务部)
网 址	http://www.onbook.com.cn
电子信箱	press@onbook.com.cn
印 刷	兰州残联福利印刷厂
开 本	880×1230 1/32
印 张	10.875
字 数	320 千字
版 次	2008 年 12 月第 1 版
印 次	2008 年 12 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-311-03175-6
定 价	26.00 元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

前 言

广义而言,化学是自然科学的中心学科。它几乎与所有其他学科一起分担着发展生命、材料和环境科学的一系列高技术任务。化学家的事业就是有效而熟练地设计各种化学反应,很巧妙地将自然界廉价易得、储备丰厚的天然资源(例如空气、水、煤、石油、天然气,矿藏等)转化为人类所需要的化学制品。化学动力学的基本目的就是研究化学反应进行的条件对反应过程速率的影响,在分子水平上揭示化学反应的历程并研究物质结构和反应活动中的关联,从而能高效率地控制化学反应过程,并满足商品生产和科学技术的要求。近二十年,特别是激光、分子束技术及计算机在化学领域应用以来,化学反应动力学的研究无论是在理论还是实用方面均有重大突破。现在举两个范例说明化学反应的动力学在环境保护和新型材料开拓中所发挥的核心作用。其一是,同温层臭氧遭到破坏的原因及其治理方案。化学家响应了这一挑战,模拟同温层臭氧层的组成,在实验室完成了 100 至 150 个光化学反应过程并测定了相应的速率,研究了臭氧层形成和遭受破坏的动力学规律,弄清了破坏臭氧层的元凶,它们涉及 Cl 、 ClO 、 HCl 、 HOCl 、 ClONO_2 、 N_3O 、 CF_3Cl_3 等及几种其他化学物种。这些反应多数是以前从未在实验室研究过的。现在对他们极端快速的反应速率进行直接测定,在二十年前还只是一个遥远的目标,而现在已变为现实。据此,工业化学家在空调及冷冻系统研制成更易降温并能替代 CFM(含氯氟甲烷)的物质。另一个例子是,有人认为当今是聚合物的时代。如果说我

们祖先完成了从石器到铁器时代的飞跃,那么我们这一代(包括下一代)必将处于从金属向聚合物(塑料)转化的时代。显然,在不到半个世纪的年代里,聚合物材料已变得无处不在。人们穿的是聚酯衬衫,用的是聚乙烯手提箱,脚下踩的是聚丙烯地毯,家里摆设的是聚苯乙烯家具,汽车用聚异丁烯轮胎,计算机里装的是聚乙烯酯“轮胎”。毫不夸张地说作为一种结构材料,塑料已经向钢铁提出了挑战。美国于 1965 年开发了一种聚对苯二甲酰对苯二胺纤维,它比具相同尺寸的钢铁纤维的拉力强度更高,但其重量只有钢铁的 $1/5$,杜邦公司把这种纤维叫做凯夫拉(Kevlar)。它的强度及抗撞能力很高,特别是重量轻的特点,将来可能被大量用于飞机和汽车制造工业。值得指出的是,现在的防弹衣就是用凯夫拉纤维纺制。一件薄薄的凯夫拉防弹衣不仅能舒适地缝在衬衣里,并且像钢铁一样能有效地防御子弹。该产品的制作过程时间长而复杂,包括八个催化流程,用的催化剂类型有酸催化剂、加氢催化剂以及氧化催化剂等。每个催化剂的选择和每一步流程的顺利设计,都需要进行细致与反复的多相催化反应动力学及反应机理的科研实践。

从历史发展看,早期的化学反应动力学主要集中研究温度、压力、浓度、流速、溶剂、催化剂等宏观因素对总包反应的基元反应速率的影响,测量到的速率常数实际上是反应体系能量按 Maxwell - Boltzmann 分布的群体分子统计平均结果,所以称之为宏观动力学或唯象动力学。随着科学技术的飞跃发展,从实验上揭示出由反应物到产物演化全过程中的微观动态知识,称之为微观动力学或分子反应动态学在微观层次(例如,分子碰撞、微观能态、分子与光子、电子相互作用、瞬间构型等)认识基元反应的基本规律。分子反应动态学有三大特点:第一,它是介于物理、力学和化学之间的边缘科学分支,简言之,反应动态学就是化学反应加上分子碰撞动态学。第二,以态 - 态反应为研究重点并

从中开发出许多新技术和急需的前沿知识,如激光化学、光化学、化学激光、大气化学、环境化学、燃烧化学、等离子体化学、分子反应动力学中有很多问题值得人们去研究和探求。例如:分子间什么样的“碰撞”才能导致旧键断裂和新键的生成,并获得产物分子;分子间碰撞方位的影响;活化络合物的主要特征;产物分子散射方向的规律;反应物分子哪种能态激发有利于促进反应;相同分子碰撞何以会有不同的反应途径;反应时释放出的能量在产物分子各自由度间分布规律;激光能否选择性地“剪裁”分子等等。

目 录

第一章 基元反应的动力学理论	(1)
1.1 化学反应动力学的唯象定律	(1)
1.2 气体分子运动的速度和能量分布定律	(5)
1.3 化学反应速率的碰撞理论	(28)
1.4 元反应速率的过渡态理论	(56)
1.5 微观可逆性原理	(76)
1.6 单分子反应理论	(83)
附录	(92)
习 题	(95)
 第二章 反应历程	 (99)
2.1 反应历程的涵义	(99)
2.2 实验方法和数据处理	(101)
2.3 复杂反应历程中各基元反应的组合方式 及其动力学特征	(111)
2.4 反应历程的推测	(134)
习 题	(146)
 第三章 溶液反应动力学	 (150)
3.1 溶液反应的溶剂效应	(150)
3.2 溶液反应动力学	(154)
3.3 液相反应中的几个线性规律	(174)

习 题	(183)
第四章 链反应动力学	(187)
4.1 引论	(187)
4.2 链反应的三个基本步骤及其动力学特征	(189)
4.3 $\text{H}_2 + \text{X}_2$ 反应历程	(203)
4.4 直链反应历程	(213)
4.5 链反应动力学举例	(217)
4.6 支链反应	(222)
习题四	(228)
第五章 光化学	(231)
5.1 光化学的反应概述	(231)
5.2 分子受激电子跃迁的能级与能态	(238)
5.3 光化学反应	(248)
5.4 激光化学	(260)
习题五	(266)
第六章 催化作用机理及催化反应动力学	(270)
6.1 催化作用引论	(270)
6.2 固体催化材料及其催化作用模式	(280)
6.3 多相催化反应动力学及其反应机理	(297)
6.4 均相催化反应动力学及其作用机理	(316)
习题六	(337)

第一章 基元反应的动力学理论

基元反应(elementary reaction)是指反应物在给定条件下一步到位获得产物的化学反应,或者说是指一次性分子间碰撞而发生的化学转化或分子本身的分解。基元反应仍属于宏观范畴,基元反应自身动力学规律与特征是化学反应动力学理论的主体内容。

1.1 化学反应动力学的唯象定律

——Arrhenius 定律

1.1.1 Arrhenius 定律的数学表达式

Arrhenius 定律是在恒浓时,揭示基元反应速率对反应体系所处温度的依赖关系的定律。通过大量实验结果的分析与总结,Arrhenius 认为,反应体系中普通分子必须吸收一定的活化能,方能成为真正参与反应的“活化分子”,并据此建立了 Arrhenius 定律。该定律通常可以用三种不同数学公式表述:

$$\text{指数式} \quad k = Ae^{-E/RT} \quad (1.1)$$

$$\text{对数式} \quad \ln k = \ln A - E/RT \quad (1.2)$$

$$\text{微分式} \quad \frac{d \ln k}{dT} = E/RT^2 \quad (1.3)$$

当时,从唯象的角度考虑,把 A 和 E 两动力学参数看做经验常数,认为他们是由反应本性所决定的,均系表征一次化学行为的物理量,具有明确的意义。

Arrhenius 定律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,但它所揭示的 E 的物理意义已成为当今化学反应动力学理论发展的基石。在后续章节中我们将会看到,无论是化学反应的简单碰撞理论或过渡态理论,其中心内容都是在分子水平上从微观角度对(1.1)式进行理论注释和物理图像的揭示。

1.1.2 基元反应活化能的表达式

基元反应活化能是从 Arrhenius 定理引进的。

(1.3) 式可以写成

$$E_a = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (1.4)$$

按照(1.4)式,若以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ (T 为热力学温度)作图,由其斜率 $\frac{d \ln k}{d(1/T)}$ 乘以 $-R$ (摩尔气体常数)可以求得活化能 E ,它就是实验室常用测定活化能的方法。一般称实验活化能或叫 Arrhenius 活化能,有的书上也有称为微分活化能,用 E_a 表示。

(1.2) 式改写为:

$$E_L = RT \ln(A/k) \quad (1.5)$$

(1.5) 式称为对数活化能用 E_L 表示。

如果 Arrhenius 严格成立,指前因子 A 与活化能确实为一与温度无关的常数,那么由式(1.4)和式(1.5)定义的活化能是完全等价的,即

$$E_a = E_L \quad (1.6)$$

但是,事实上由于 Arrhenius 定律中的指前因子与温度有关(见(1.3)式),一般来说 E_a 和 E_L 不尽相同,一些双分子基元反应在实验温度范围较大条件下 ($> 1000\text{K}$), Arrhenius 活化能曲线与直线的偏离,即 E_a 变化的例子很多,这正表明了 A 和温度有关,导致 $\ln K$ 与 $\frac{1}{T}$ 之间的非线性依赖。为说明 E_a 和 E_L 的不等价性,可用三参量的经验公式表述 Arrhenius 公式。

$$k = A_0 T^m \exp \frac{-E_L}{RT} \quad (1.7)$$

即指前因子具有 $A_0 T^m$ 的形式(其中 A_0 与 m 为与温度 T 无关的常数),并容易得到

$$E_a = E_L + mRT \quad (1.8)$$

值得指出的是, E_L 与温度无关,而 E_a 是依赖于温度的函数。

1.1.3 活化能的两种含义及其理论解释

关于活化能的含义,从历史发展看主要有两种解释,实际它正相当于活化能的两种不同含义。

一、Lewis 定义

1925 年 Lewis 指出,活化能是表征反应物分子基态能量和活化态分子基态能量间的差值。

$$E_{(L)} = E_{\ddagger}^0 - E_R^0 \quad (1.9)$$

借用势能垒及反应坐标概念(详见后叙章节)用图像描述 Lewis 活化能定义(均以 mol 为物质量单位)。

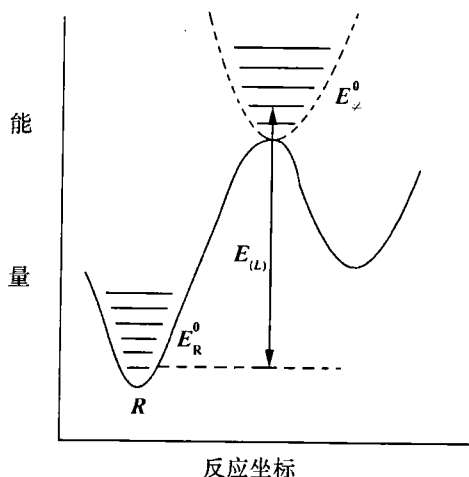


图 1-1 Lewis 活化能示意图

对比上节讨论不难看出, $E_{(L)}$ 实际上就是 Arrhenius 定律对数式中的活化能 E_L , 显然它是一个与反应温度无关的常数。

二、Tolman 定义

1925 年 Tolman 提出对活化能含义的另一种解释。Tolman 认为活化能是指所有被活化的分子的平均能量与全部反应物分子的平均能量间的差值。即

$$E_{(T)} = \langle E^\ddagger \rangle - \langle E_R \rangle \quad (1 \cdot 10)$$

图示于下:

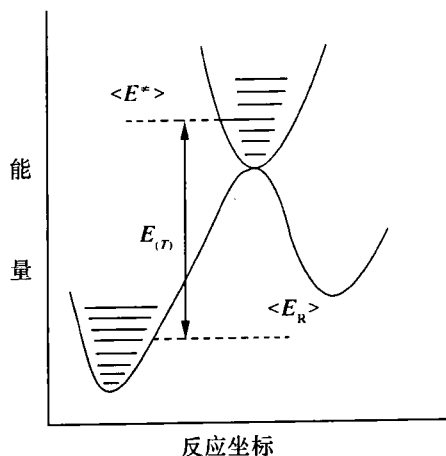


图 1-2 Tolman 活化能定义的示意图

从式(1·10)及图 1-2 可知:1. 活化能 $E_{(T)}$ 不是分子水平的物理量, 而是一个统计平均量, 它是两个平均能量的差值。2. 因为 $\langle E_R \rangle$ 及 $\langle E^\ddagger \rangle$ 均与温度有关, 所以 Tolman 活化能应当与温度有关, 即 $E_{(T)}$ 与 E_a 相当。

鉴于多数化学动力学工作者倾向于 Tolman 的解释而且 E_T 与 E_a 相当。因此, 在本书的以后各章节中, 除有特殊说明外, 活化能将采用

Tolman 的解释为基准,并统一记为 E_a 。

1.2 气体分子运动的速度和能量分布定律

本节根据气体分子运动的平衡理论,以一个分子的模型假设为基础,利用统计力学方法及几率概念,在经典力学范围内,计算气体分子运动的各种平均速度。揭示气体分子群体运动的速度分布与能量分布,并据此以解释和预期气体反应体系可调控的宏观性质(例如压力和温度)。

1.2.1 化学反应的宏观变量“ T ”和“ P ”的微观解释

一、理想气体分子的质点模型假设

1. 把运动的气体分子看做是没有内容结构,与容器体积相比本身体积可以忽略的质点运动。

2. 分子远离,其相互间作用可忽略不计。

3. 无外力作用时,质点只做直线运动,因此,这里仅考虑分子运动的平均动能,并假设其服从牛顿定律。

4. 分子运动完全是随机的。

5. 分子与容器器壁的碰撞是弹性的,即撞击器壁分子的动量或动能之和,在碰撞前和碰撞后均保持不变。

二、理想气体的压强公式及其内涵

气体压强定义

$$P = F/A \quad (1 \cdot 11)$$

式中 P 代表气体的压强, F 代表大部分撞击器壁产生的力, A 代表容器器壁面积。

设有一立方体的气体容器,每边长为 a ,内盛质量为 m 的 N 个气体分子,气体内部温度均匀,而且没有气体分子的整体流动,现讨论一个气体分子对器壁($ABCD$ 面)的垂直碰撞。

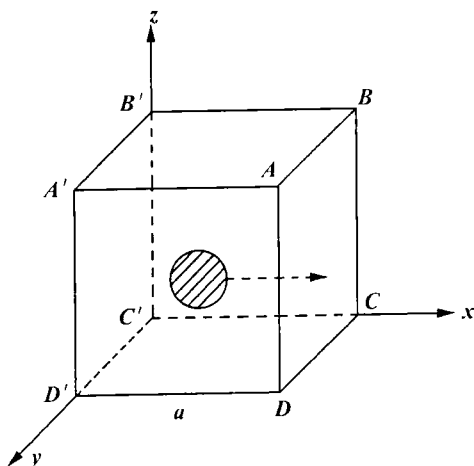


图 1-3 分子对器壁的碰撞

假设碰撞前与后的速度分别为 U_x 及 U'_x , 由于器壁静止不动, 分子碰撞后以相同速度被反弹回来。因此

$$U_x = -U'_x \quad (1 \cdot 12)$$

令 m_i (等于 m) 和 U_{ix} 分别代表第 i 个分子的质量和速度, 则撞击作用于 $ABCD$ 面之力为:

$$F_i = m_i \frac{dU_{ix}}{dt} = \frac{d(m_i U_{ix})}{dt} \quad (1 \cdot 13)$$

$$F = \sum_{i=1}^N F_i = \sum_{i=1}^N m \frac{dU_{ix}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N m U_{ix} \right) \quad (1 \cdot 14)$$

显然, 在 x 方向运动的第 i 个分子, 以 U_{ix} 的速度撞击器壁 $ABCD$, 撞前及撞后的动量改变为:

$$mU_{ix} - (-mU_{ix}) = 2mU_{ix} \quad (1 \cdot 15)$$

由于分子的体积可以忽略, 则 i 分子往复于 $ABCD$ 及 $A'B'C'D'$ 之间, 单位时间内撞击 $ABCD$ 面的次数应是 $U_{ix}/2a$, 所以该分子碰撞前及后的动量改变为 $2mU_{ix} \times U_{ix}/2a$ 。

单位时间其动量改变率为

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(mU_{ix}) &= 2mU_{ix} \frac{U_{ix}}{2a} \\ &= \frac{mU_{ix}^2}{a}\end{aligned}\quad (1 \cdot 16)$$

$$\text{所以} \quad F = \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N mU_{ix} \right) = \sum_{i=1}^N \frac{mU_{ix}^2}{a} \quad (1 \cdot 17)$$

实际上,完成一次压力测量时间约为 $5 \sim 10$ 秒(即 $10^6 \sim 10^7$ 微秒),在这段时间内可能已有 $10^{23} \sim 10^{24}$ 个分子撞击了 $ABCD$ 面,由此可知,宏观物理量压强是众多分子碰撞器壁的统计平均结果。

现在定义一个均方速度

$$\langle U_{ix}^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N U_{ix}^2}{N} \quad (1 \cdot 18)$$

$$\sum_{i=1}^N U_{ix}^2 = N \langle U_{ix}^2 \rangle \quad (1 \cdot 19)$$

且由于随机运动的分子,各向同性。

$$\text{所以,} \quad \langle U_x^2 \rangle = \langle U_y^2 \rangle = \langle U_z^2 \rangle \quad (1 \cdot 20)$$

空间任一矢量可以分解为三个分矢量。

$$\langle U^2 \rangle = \langle U_x^2 \rangle + \langle U_y^2 \rangle + \langle U_z^2 \rangle = 3 \langle U_x^2 \rangle$$

或

$$\langle U_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle U^2 \rangle \quad (1 \cdot 21)$$

将(1·19)、(1·20)、(1·21)各式代入(1·17)式中。

$$F = \frac{1}{a} Nm \langle U_{ix}^2 \rangle = \frac{1}{3a} Nm \langle U^2 \rangle$$

$$P = \frac{F}{A} = \frac{F}{a^2} = \frac{1}{3a^3} Nm \langle U^2 \rangle = \frac{1}{3V} Nm \langle U^2 \rangle$$

或

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle U^2 \rangle \quad (1 \cdot 22)$$

上式表明,当分子平均速度不变时,压强与体积成反比。当 V 与

$\langle U^2 \rangle$ 不变时, 压强 P 与体系中所含分子数目成正比。

三、理想气体温度的微观解释和能量均分定律

将(1·22)式改写为

$$PV = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} Nm \langle U^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle E_k \rangle$$

当 $N = L$ (阿伏伽德罗常数)

$$P\tilde{V} = \frac{2}{3} \langle \tilde{E}_k \rangle = RT$$

或

$$\langle \tilde{E}_k \rangle = \frac{3}{2} RT \quad (1 \cdot 23)$$

它说明, 理想气体的 PV 与分子运动的平均动能成正比。

若以理想气体性质定义热力学温度,

$$\begin{aligned} \text{因为 } PV &= nRT = \frac{N}{L} RT = NK_B T \\ &= \frac{2}{3} N \langle \epsilon_k \rangle \end{aligned} \quad (1 \cdot 24)$$

$$\text{所以 } \langle \epsilon_k \rangle = \frac{3}{2} K_B T \quad (1 \cdot 25)$$

式中, $\langle \epsilon_k \rangle$ 为一个气体分子的平均平动能, $K_B = R/L$ 称为 Boltzmann 常数 ($K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)。 (1·23) 及 (1·25) 式可以看做是对理想气体温度的微观解释, 它说明理想气体温度是分子平均动能的量度, RT 具有能量因次。

试考虑 1mol 的两种气体 A 和 B, 分别处于相同温度的两个容器中, 其平均速度分别为 ($\langle U_A \rangle$ 和 $\langle U_B \rangle$)。

$$\text{则 } RT = P_A \tilde{V}_A = P_B \tilde{V}_B$$

$$\text{所以 } \frac{1}{3} N_A m_A \langle U_{AX}^2 \rangle = \frac{1}{3} N_B m_B \langle U_{BX}^2 \rangle \quad (1 \cdot 26)$$

$$\text{当 } N_A = N_B = L$$

$$\frac{1}{2} m_A \langle U_{AX}^2 \rangle = \frac{1}{2} m_B \langle U_{BX}^2 \rangle \quad (1 \cdot 27)$$

另外, 如果把这两种气体放在同样温度的同一容器里, 由于 T 不

变,上面讨论的结果仍然成立。据此,得到能量均分定律的一个特殊表述:“无论气体的种类是否相同,其平动能均匀地分布在分子上。平均而言,质量小的分子速度快,而大质量的分子速度慢。”

对于 1mol 的气体而言,

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} L m \langle U^2 \rangle = \frac{3}{2} RT \quad (1 \cdot 28)$$

则一个气体分子的平均平动能为

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_k \rangle &= \frac{1}{L} \langle E_K \rangle = \frac{1}{2} m \langle U^2 \rangle \\ &= \frac{3}{2} K_B T \end{aligned} \quad (1 \cdot 27)$$

$$\text{因为 } \langle U^2 \rangle = \langle U_x^2 \rangle + \langle U_y^2 \rangle + \langle U_z^2 \rangle$$

$$\text{所以 } \frac{1}{2} m \langle U^2 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} m \langle U_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle U_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle U_z^2 \rangle$$

$$\text{或 } \langle \epsilon_k \rangle = \langle \epsilon_k \rangle_x + \langle \epsilon_k \rangle_y + \langle \epsilon_k \rangle_z$$

$$= \frac{3}{2} K_B T \quad (1 \cdot 30)$$

且

$$\langle \epsilon_k \rangle_x = \langle \epsilon_k \rangle_y = \langle \epsilon_k \rangle_z = \frac{1}{2} K_B T \quad (1 \cdot 31)$$

如上所述,分子的平动能具有三个独立运动组分,或者说具有三个平方项,它们统称为三个自由度。为此,能量均分定律的又一表述是:“分子的平动能是平均地分配在每一个自由度上的,其平均值是 $\frac{1}{2} K_B T$ 。”

将能量均分定律推广到实际分子上,并不只限于分子的平动运动。例如,在分子转动运动中,沿三个空间坐标轴的转动运动,每一种运动动能为 $\epsilon_R = \frac{1}{2} I \omega^2$, 式中 I 为沿该轴转动惯量(有 I_x, I_y, I_z), ω 为角速度。

$$\text{对线性分子, } \langle \epsilon_R \rangle = \frac{1}{2} I_x \omega^2 + \frac{1}{2} I_y \omega^2 = K_B T \quad (1 \cdot 32)$$

对非线性分子,

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_R \rangle &= \frac{1}{2} I_x \omega^2 + \frac{1}{2} I_y \omega^2 + \frac{1}{2} I_z \omega^2 \\ &= \frac{3}{2} K_B T \end{aligned} \quad (1.33)$$

关于分子的振动运动,如果振动是简谐的(即振动回收力符合 HOOK 定律),一个振动自由度的能量必须包括动能“ $\frac{1}{2} m U^2$ ”和势能“ $\frac{1}{2} F x^2$ ”两项,它们的平均值相等,各皆为 $\frac{1}{2} K_B T$ 。所以一个振动自由度的平均能量是 $2 \times \frac{1}{2} K_B T = K_B T$ 。因此,能量均分定律还可表述为:如果一个分子的能量可以表示成 n 个平方项之和时,则每个平方项(自由度)上的平均能值是 $\frac{1}{2} K_B T$,而该分子总的平均能量为 $\frac{n}{2} K_B T$ 。

表 1.1 能量均分

	线性分子		非线性分子	
	自由度	平均能量	自由度	平均能量
平动能	3	$\frac{3}{2} K_B T$	3	$\frac{3}{2} K_B T$
转动能	2	$K_B T$	3	$\frac{3}{2} K_B T$
振动	$3n - 5$	$(3n - 5) K_B T$	$3n - 6$	$(3n - 6) K_B T$

1.2.2 Maxwell 速度分布定律

一、硬球分子模型假设

1. 分子是具有一定直径大小的硬球体。
2. 两球体的碰撞,属弹性碰撞。碰撞直径和碰撞截面是两个主要参量。
3. 硬球分子间无相互作用,仅只在接触碰撞的瞬间,其相互作用不