

第六章 化学动力学与催化

化学动力学也称化学力学，是物理化学的一个重要分支。其基本任务是研究化学反应进行的条件——温度、压力、浓度、介质和催化剂等对化学反应过程的速率的影响，揭露化学反应的历程（也称机理）和研究物质的结构及其反应能力之间的关系。其最终目的是为了控制化学反应过程以满足生产和科研的要求。

大约在 19 世纪中叶，化学动力学是从唯象地研究总包反应速率开始的，20 世纪以来，逐步发展为从基元反应层次来研究总包反应的速率和历程。20 世纪 50 年代以后，由于分子束和激光技术在化学上的应用，化学动力学进入微观层次，它给出了研究反应物在分子层次碰撞行为中所发生的物理和化学的行为的可能性。有人这样评价：“近年来，分子束的应用使化学动力学成为物理化学中最为活跃的领域之一。”如果以化学动力学的发展方向和所达到的水平来研究化学动力学的历史和现状的话，可以这样认为：19 世纪后半叶是宏观反应动力学阶段，20 世纪前半叶是由宏观向微观化学动力学的过渡阶段，而 20 世纪 50 年代以后称为微观（或分子）反应动力学阶段。

一、双分子反应速率的理论探讨

元反应动力学的研究是化学反应动力学的基础。在元反应中又分双分子反应和单分子反应。应该说，目前对元反应过程的基本骨架的了解仍然是碰撞理论和过渡态理论。因此，长期以来人们都在努力地对这两个理论从实验上和理论上进行探讨，以求对反应本质的深入了解。

最早的反应速率理论是 20 世纪初以气体分子运动论为基础的气体双分子反应碰撞理论。这个理论有两个前提：若要发生反应，首先两种物质的分子必须相互碰撞；其次，并非所有碰撞都发生反应，只有那些足够强烈的碰撞（称为活性的或有效的碰撞）才能导致反应的发生。由气体分子运动论可以推算出分子的碰撞频率和有效碰撞所占的百分率。

在 19 世纪古德贝格及瓦格用分子碰撞论的观点得出质量作用定律的普遍式，但对速率常数 K 的物理意义未能作出解释。其后，阿累尼乌斯提出活化分子和活化能的重要概念，但未能对活化分子给出确切定义。19 世纪末德国化学家戈德施密特（H. Goldschmidt, 1861—1923）第一个用气体分子运动论解释活化分子，他认为双分子气体反应中活化分子是气体中那些速度具有比分子平均速度更大的分子。也就是说，他把活化能归结高于分子的平均动能。1909 年，德国化学家特劳兹（Max Trautz）再次强调反应物分子必须处于“活化状态”才能发生反应的见解，并首先从麦克斯韦—玻尔兹曼

分布定律得出活化分子的分率 $a = \frac{N_{\text{活}}}{N_0} = e^{-\frac{q}{RT}}$ ，其中 q 为临界能（即活化

能），从而使活化分子有了明确的定义。后来，他又导出了速率常数 k 的表示式。

德国化学家 M·特劳兹和英国化学家 W·C·McC·路易斯（William Cudmore McCullagh Lewis）分别于 1916 年和 1918 年在气体碰撞理论的基础上研究指前因子的问题。由于正值第一次世界大战，特劳兹和路易斯彼此不了解对方的工作，但他们处理的方法十分相似，不过路易斯的研究方法更明确易懂。

根据简单的分子动力理论，气体 A、B（其分子可视作刚球）在单位时间内碰撞总数 Z_{AB} 等于

$$Z_{AB} = N_A N_B d_{AB}^2 (8\pi K_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B})^{1/2}$$

式中 N_A, N_B 是单位体积中的分子数， d_{AB} 是 A、B 分子的半径之和， m_A 和 m_B 是分子的质量， K_B 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度。该理论认为 A 和 B 之间的反应速率等于 Z_{AB} 乘上阿累尼乌斯因子 $e^{-E/RT}$ ，除以 $N_A \cdot N_B$ 再乘上阿佛加德罗常数 L 就给出了以摩尔为单位的速率常数（SI 单位： $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot S^{-1}$ ）

$$K = L d_{AB}^2 (8\pi K_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B})^{1/2} e^{-E/RT}$$

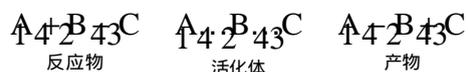
在这个表示中，指前因子则被称为碰撞频率因子，并用符号 Z_{AB} （对只有一种分子的反应有 Z_{AA} ）表示，因此

$$K = Z_{AB} e^{-E/RT}$$

路易斯把这种处理方法用到 $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ 反应中，得到了与实验十分吻合的结果。

事实上许多反应速率的实验值和理论计算值之间有着很大的偏离。因为在碰撞理论中把分子看作刚球这点不能代表反应的实际情况，所以欣谢尔伍德和其他学者引入了一个位阻因子（steric factor） P ，用它来表示由于分子相互取向而导致的碰撞的有效分数。但这样做有点随意性，何况有些反应 $P > 1$ ，更无法解释。十分清楚，从几何观点来看不发生碰撞的分子，但从动力学观点看，仍有可能发生反应，电子能谱的测定证实了这一点；而且碰撞理论认为只有那些平均动能大于（或等于）反应物分子平均动能与活化能之和的分子，碰撞后才能起反应，量子力学的隧道效应又否认了这种能量关系。总之，人们已经认识到需要设想其他的模型来克服简单碰撞理论的局限和不足，并试图从理论上对反应速率作出“绝对”的计算。

20 世纪 30 年代，美国化学家 H·艾林（Henry Eyring，1901—1982）和 M·珀兰尼（Michael Polanyi，1891—1976）对双分子反应的机理又提出了所谓过渡态理论。该理论还是以有效碰撞为发生反应的前提，但作了重要修正和补充。他认为决定反应速率的不光是有效碰撞，反应物分子碰撞后先形成一个过渡态（也叫活化络合物或活化体），然后再分解而形成反应产物。而活化体的分解才是对反应速率起决定意义的一步。就以原子交换反应 $A+BC \rightarrow AB+C$ 为例，如果细致地描写过程，则是：



反应物和产物在作用能图（也称位能面）上分别处于低能区，即所谓“盆地”，而被一势垒隔开。反应物体系由所处的盆地过渡到产物盆地区就构成了该化学反应。对于一般的热反应，这一过渡应沿着能耗最小的途径发生，过渡态（活化体）就处在这一途径上的最上处。他们并作出了 $H+H_2$ 体系的作用能图。1935 年，艾林、戈尔新诺维茨（H.Gershinowitz）与我国化学家孙承谔（1911—1991）合作又得到 $H+H_2$ 体系的斜角位能图。因此过渡态理论通过活化体的概念进一步阐明了活化能的本质，而且原则上可以计算活化能的值。这是该理论的一大进步。

1931年,化学家佩尔采(H. Pelzer)和维格纳(Eugene Wigner)利用H·艾林—M·波拉尼位能面,以统计力学来计算 $\text{H}+\text{H}_2$ (伯) \rightarrow H_2 (正)+H的反应速度常数k。1935年,H·艾林则进一步推导出计算反应速度常数的普遍公式,即反应速率的过渡态理论公式(艾林公式)。

美国物理化学家H·艾林,1901年2月20日生于墨西哥。H·艾林是一位已成为墨西哥公民的美国传教士的孙子。1912年他作为墨西哥公民第一次到美国,直到1935年仍未加入美国籍。H·艾林家信奉摩门教,在美国社会地位是低下的,该教实行一夫多妻制,但这并不意味着H·艾林会同时有两个妻子。该教禁止喝咖啡,因此,H·艾林进实验室若是发现杯中有咖啡,则会把它倒掉。他就读于亚利桑那大学及加利福尼亚大学,1927年获加利福尼亚大学哲学博士学位。在1931年进入普林斯顿任职之前,他担任过一些低级职务。1938年他任普林斯顿大学的化学教授。1946年H·艾林转到犹他大学,担任同样的教授职务,直到1966年退休,并获特级化学教授称号。

H·艾林最早把量子力学和统计力学用于化学,发展了绝对速率理论和液体的有效结构理论,奠定了反应速率的过渡态理论基础。艾林是9本书和600篇以上文章的作者,如同他是一个多产作家一样,又是一个有创造性的化学家。由于他的过渡态理论,他的主要工作基本是在化学动力学领域。H·艾林还是一位教育家,他实验室没有礼拜六和星期天之分的。他常常是在晚上想出了5到10个主意,第二天要他的研究生评议对否?往往在10个中有8个是错的!他用这个办法使学生获益匪浅,这比我国的教授经常命题让学生作答强得多。

H·艾林对中国很友好,曾于1980年访问北京,中国化学会为他举行了学术报告会。

英国物理化学家M·波拉尼(Michael Polanyi, 1891—1976)。1891年生于匈牙利的布达佩斯。1913年获布达佩斯大学医学博士学位。第一次世界大战期间任军医。1920年在柏林任威廉皇家纤维研究所研究员。1933—1948年,任英国曼彻斯特大学物理化学讲座教授。1944年当选为英国皇家学会会员。

M·波拉尼对化学动力学的主要贡献是在反应速度理论方面。早在1920年,他就曾用稳态近似法得到 H_2+Br_2 反应的速率方程。1928年他提出了激发态分子自发分解的理论解释(弹性介质理论)。M·波拉尼的另一重要贡献是在反应速率的过渡态理论方面。1935年几乎与H·艾林同时提出反应速率的过渡态理论;他总结出了估算同系列反应活化能的经验式 $E = \quad H$,沿用至今。

后来他对科学哲学感兴趣,著有《个人知识》(1958)一书流传甚广。

自1935年,H·艾林和M·波拉尼创立了活化体理论(Activated Complex Theory简称ACT)或称过渡态理论(Transition State Theory),它显示比简单碰撞理论有更多的优点,人们只要根据分子与性质的非动力学数据,就可以“绝对”地计算出基元反应的速率常数,被冠以绝对反应速率理论,曾风靡一时。但到了50—60年代,由于活化体光谱数据尚属未开垦的“处女地”,活化体的转动、振动常数值很不完整,形成活化体时的能量计算用一般量子力学方法还解决不了;因此活化体理论虽然能解释大量化学反应,却不能预测任何现象,于是其声誉大大下降,人们风趣地称活化体理论是“事后诸葛亮”。直到70年代又出现了研究活化体理论的新高潮,大致集中在剖

析过渡理论的基本假设，研究其物理图象，考查量子效应，发展广义或变分过渡态理论（GTST 或 VTST），阐述这些理论的成功和不足等。与此同时，令人感兴趣的是碰撞理论似有“东山再起”之势，当然这是一种在高一层面上的发展。