

六、化学热力学发展趋势

化学热力学虽然是一门古老而成熟的分支学科，但当今仍然存在着不少待开拓与探索的领域。精确测定各种体系在各种条件下的热力学性质的实验热力学，是长盛不衰的基础研究工作。当前国际上热衷研究的一些课题是：(1)生物热力学和热化学的研究（如细胞，包括癌细胞，生长过程的热化学研究；球蛋白分子的“热开拆”反应研究；生物模分子的热力学研究等）。(2)分子内原子或基团间相互作用的热化学研究（分子力学研究中的分子力场参数，需要系统、精确的热化学数据；各种特殊化学物质的量热学研究，尚存在不少实际困难需要解决）。(3)溶液热力学（溶剂化效应、高浓度电解质溶液、水溶液与疏水效应以及临界现象等方面的研究，都面临不少理论与实验技术的问题尚待攻克）。(4)一些重大的实用性课题，如各种温度范围热容、构型热容、相交点附近的热容等的测定；标准热力学函数的测定；化学储能体系的研究；临界态在化工和石油开采方面的应用研究；包含物的热力学研究等。(5)化学热力学与化学统计正面临向非线性和非平衡态发展，这一领域的进展，有可能回答众多的理论和实际的重大问题。各种分支现象的模型分析和实验研究、非平衡态相转变、涨落理论等是非平衡态热力学和非平衡态统计热力学研究的活跃领域。

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： $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot S^{-1}$ ）

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

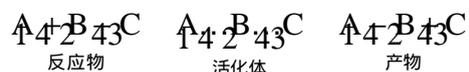
在这个表示中，指前因子则被称为碰撞频率因子，并用符号 Z_{AB} （对只有一种分子的反应有 Z_{AA} ）表示，因此

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

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

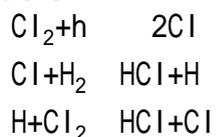
析过渡理论的基本假设，研究其物理图象，考查量子效应，发展广义或变分过渡态理论（GTST 或 VTST），阐述这些理论的成功和不足等。与此同时，令人感兴趣的是碰撞理论似有“东山再起”之势，当然这是一种在高一层面上的发展。

二、链反应的发现和自由基化学的兴起

1908年，J·斯塔克和1912年A·爱因斯坦把能量的量子概念应用到分子的光化学反应上，他们提出了量子活化原则：分子的光吸收是单量子（光子）过程，在初始光化学过程中只活化其中一个分子，是为光化学第二定律。根据这一定律，量子效率的值不能大于1。但是就在1913年，德国化学家博登斯坦在研究卤素（Cl₂，Br₂）和H₂的光化学反应时，却发现光合成HCl反应具有意想不到的量子效率，居然大到10⁴—10⁵，于是他提出链反应的概念。他认为：当光照射到H₂—Cl₂体系时，Cl₂由于吸收光子hν而活化，形成一个氯的活性中间体，该中间体能与H₂反应生成HCl和一个氢的活性中间体，该中间体能与Cl₂反应继续生成一个氯化氢和氯的活性中间体。这样重复下去，所以每一次光照形成的第一个活性中间体都形成一条“链”，在链的每一个环节都有HCl生成，如果链很长，量子效率就很高，φ >> 1。博登斯坦对链反应的发现标志着化学动力学发展到了一个新阶段。

德国物理化学家博登斯坦（Max Bodenstein, 1871—1942），曾在海德堡大学随V·迈尔学习，1893年获博士学位。后在柏林大学随C·T·李普曼学习，在格廷根大学随W·H·能斯特学习。1908年任汉诺威工业学院教授。1923年起任柏林大学物理化学教授。他在汉诺威任教期间，为了解释氯化氢的光合成反应具有意想不到的量子效率（10⁴~10⁵），最先提出链反应的概念（1913）。链反应的发现标志着20世纪动力学发展的一个新阶段，即由总反应的动力学研究转到对元反应动力学研究的阶段。在此之前，化学动力学的研究工作中，常常只是着重于具有简单级数的反应，而有忽视实际反应复杂性的倾向。但博登斯坦与众不同，他对卤素（Cl₂、Br₂）和H₂的反应的研究，不但得出了非简单级数的速率方程，而且探讨了反应的机理，终于提出了链反应的概念。

博登斯坦虽然提出了在HCl光合成链式反应中出现活性中间体，但这中间体是什么，他还不清楚。真正对HCl光合成链式反应机理作出正确解释的是他的老师能斯特（H.W.Nernst）（1916年）。他认为过程中的活性中间体就是氯和氢的自由原子：



……一旦发生Cl+Cl → Cl₂，则链反应宣告结束（现在我们知道，H+H → H₂或H+Cl → HCl，也都可以使链反应终止）。应当指出能斯特敢于指出活性中间体就是氯原子和氢原子是需要勇气的，因为在此前认为自由状态氯原子和氢原子是不能单独存在的。

博登斯坦关于链反应的发现继续吸引了一些化学家的注意。1919年丹麦化学家克里斯琴森（J.A.Christiansen）指出生成HBr的光合成反应也是链反应；1922年维佳特（Weiget）第一个用实验证实链反应的存在。1923年克里斯琴森和另外一位丹麦化学家克雷默斯（Henrik Antony Kramers, 1894—1952）进一步将链反应的概念引伸到非光化反应中去，指出N₂O₅的分解反应也是链反应。1924年，克里斯琴森用链反应机理成功地解释了某些均相反

应的负催化现象，并提出可以用这些均相负催化现象来发现链反应。1926—1927年，奥地利化学家库恩（W.Kuhn）、M·波拉尼和博恩霍费（K.E.Bornhoeffer）分别证实了能斯特对HCl光合成链式反应机理解释。尽管有上述进展，但是有关链反应的研究在1926年以前还不普遍。

在1927年到1928年的时间，链反应的研究获得突破性的进展；主要是由苏联化学家谢苗诺夫学派和英国化学家欣歇伍德学派分别完成的。

苏联化学家谢苗诺夫（Semenov, Nikolay Nikolaevich 1896—1986），1913年进入彼得堡大学学习，1917年从那里毕业。1931年创建苏联科学院化学物理研究所并任所长。1944年该所迁莫斯科后仍任所长并到莫斯科大学任教授兼化学动力学教研室主任。1932年当选苏联科学院院士。

谢苗诺夫的重大贡献是发展链反应理论。1926年，谢苗诺夫首先用磷蒸汽的氧化实验证明热化学反应也是链反应，将链反应的概念由光化学反应推广到广阔的热化学反应领域。同年，他发现了支链反应。他和同事们用定量的方法研究了在不同的氧的压力（浓度）下磷的氧化反应。他们发现，当氧的压力小时，进入容器中的氧不会使磷蒸气马上发生磷光，而只是达到一定的临界压力时才能使之发光，超过临界压力时，反应迅速进行；直到磷蒸气燃烧起来。他提出支链反应理论来解释上述反应，即开始时，形成带有不饱和价键的自由基，然后产生一系列支化反应的链。由于活化粒子容易碰到容器内壁而断链的可能性极大，氧气压力高于临界压力时，活化粒子随支链反应而成倍增加，结果反应速率出现几何式的增长。支化反应理论经过各种氧化反应（爆鸣气的燃烧、磷化氢的氧化）的验证，都获得圆满成功，谢苗诺夫预言，除了存在有燃烧反应的压力下限外，还应该反应的有压力上限。超过这一界限，不能发生自燃现象（火花或爆炸），而只能是缓慢氧化过程。此预言已为实验证实。

谢苗诺夫是列宁勋章获得者，著有《链反应》和《化学动力学和反应能力的若干问题》等书。

英国化学家欣歇尔伍德（Hinshelwood/Cyril Norman, 1897—1967）。曾在牛津大学巴利奥尔学院受教育，第一次世界大战时中断学习，在皇家兵工厂炸药车间工作，战后复学并留校工作，1924年获博士学位。1937年任牛津大学教授。1964年退休转到帝国学院任高级研究员。

欣歇尔伍德主要从事化学动力学方面的研究。他在兵工厂时就通过调节气体产物的发生测量了固体火药分解的慢速率。在巴利奥尔学院期间，研究了在有催化剂和没有催化剂存在条件下固体物质的分解，后又研究了均相气体反应。1930年又研究了氢气和氧气混合生成水的反应，发现当氢和氧的混合气体压力小时不发生反应，只是达到一定的临界压力时才能反应，超过临界压力时，反应迅速进行，直到爆炸。欣歇尔伍德得出结论，上述火药分解和氢气、氧气生成水的反应是按链反应机理进行的。气体压力小时，活化粒子碰到容器内壁而失去活化能以致反应链断裂的可能性很大，所以反应进行很慢；在气体压力高于临界压力时，活化粒子大量形成并成倍增加，结果反应速率也出现几何式增长。他还发现细菌繁殖也属于链反应或支链反应。著有《气体化学反应动力学》（第4版，1946年）。

欣歇尔伍德除了是科学家外还是语言学家和古典学者，他具有担任皇家学会（1956—1960）和古典学会两个学会会长的殊荣。

欣歇尔伍德因研究化学反应动力学的贡献而与N·N·谢苗诺夫共获1956

年诺贝尔化学奖。

在链反应理论发展的过程中，同时激起了自由基化学的兴起。自从 1913 年博登斯坦提出链反应的假说以后，林德 (S.S.Lind)、M·波拉尼、谢苗诺夫发现许多有机物的热分解似乎也是按链反应方式进行的。实验表明这类反应大部分在动力学上表现为一级反应，为了解释其反应机理就得假设在反应过程中有自由基，诸如 CH_3 、 C_6H_5 等存在。这对化学反应机理的研究显然是一个重大的推进；但同时也对传统的价键理论提出了挑战。其实早在 1900 年美国密执安大学的戈姆贝格 (Moses Gomberg, 1866—1947) 早已从实验上指出有三苯甲基自由基的存在，不过那是在溶液中。1925 年，英国化学家泰勒 (Sir Hugh Stoxtt Taylor, 1890—1974) 进行了在汞蒸气灯照射下乙烯加氢的实验研究，进一步提出了革命性的见解，认为自由基在化学反应过程中可能是普遍存在的。随后，奥地利的帕内特 (F.A.Paneth, 1887—1956) 和美国霍普金斯大学的 F·O·赖斯 (Francis Owen Rice, 1890—?) 发现在管子中加热四甲基铅蒸气时，分解的产物是一种非常活泼的物质，它能侵蚀金属薄膜，结果弄清楚了是甲基自由基，跟戈姆贝格的三苯甲基自由基不同，这个自由基是短命的。当然在更早的时候光谱学家就曾指出某些光谱带是属于诸如 CN 、 TiO 、 OH 、 SiO 、 C_2 及 CH_2 等自由基。后来通过量子力学的计算也证明了自由基可以是稳定的，只是它们的活化能很低，具有高度的活性。1934 年，F·O·赖斯和 K·F·赫兹菲尔德 (Karl Ferdinand Herzfeld) 利用自由基假说解释了很多有机化合物的热分解为什么是一级反应以及它们的活化能何以比 C—C 键小的问题。从那时起这一理论得到了普遍地关注和支持。此后，美国芝加哥大学的波兰化学家卡拉施 (Morris Selig Kharasch, 1895—1957) 系统地研究了 HBr 对不饱和有机化合物的加成反应，成为运用自由机理解释有机化学反应的权威人士，卡拉施的学生刘有成 (1920—) 把自由基化学带回了国内成为中国自由基化学的奠基人。

40 年代以后，化学动力学的研究无论在理论和实验方面都积累了大量材料，但不能说所有主要的问题已接近解决，甚至初看起来是简单的反应，经过研究以后又证明也是很复杂的。除了上面提到的以外，这一时期著名的化学动力学家有 F·丹尼尔 (Farrington Daniels, 1889—1972)、L·发卡斯 (Farkas)、H·艾林、G·斯卡查德 (George Scatchard, 1892—1973)、小 W·A·诺伊斯 (W.A.Noyes Jr)、E·A·摩尔温—休斯 (Maelwyn-Hughes)、J·赫希菲尔德 (Hirschfelder) 和 G·基斯佳科夫斯基 (Kistiakowsky, 1900—1982)。哈佛大学的基斯佳科夫斯基在第二次世界大战期间和大战后，在炸药和推进剂的动力学研究中获得很高的声誉；而赫希菲尔德则对火焰理论作出了重要贡献。中国化学家卢嘉锡在燃烧与爆炸方面也取得重要成果，荣获美国国防研究会颁发的科学研究与发展成就奖。

系。当 $K_2 [M] \sim K_3$ 时，无简单级数， $K_{\text{单}}$ 值介乎高压和低压值之间，蹶幸唤当澀 A 值侶 敞吐整ば缘摹鯧单的降变区的存在是在以后才被实验证明的。

林德曼理论就定性而言是正确的，但定量与实验不符。林德曼机理的主要部分至今仍是各种单分子反应理论的基础。

但是林德曼对碰撞激发速率常数 K_1 的计算只考虑分子的平动能大于反应阈能 E_0 ，而忽略了分子的内能（振动能和转动能）的影响。后来英国化学家 C·N·欣歇尔伍德（Hinschelwood, 1897—1967, 1956 年诺贝尔化学奖获得者）提出了单分子反应的微观理论，认为分子激发所需的能量除了碰撞之外，部分来自分子的自由度。因此，分子中对激发有贡献的自由度数 S 愈多，则其能量大于 E_0 的几率也愈大。根据经典的能量按自由度分配的统计原理，可推导出：

$$K_1 = \frac{Z_1}{(S-1)!} \left(\frac{E_0}{KT}\right)^{S-1} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

式中 Z_1 为 A 与 M 的碰撞频率， K 为玻尔兹曼常数。上述理论，虽然能解释一些实验事实；但是却并没有考虑到 A^* 分解反应的 K_3 也与 A^* 的内能 E^* 有关。以及在 $E^* > E_0$ 时的反应几率将与 $(E^* - E_0)$ 值成正比。

RRK 理论

在 1927—1932 年间，英国化学家赖斯（O.K.Rice）、拉姆斯佩格（H.C.Ramsperger）以及卡塞尔（L.S.Kassel）都认真探讨了修正过的假说，发展了单分子理论（RRK 理论）。他们认为 K_3 也应是活化能的函数，也就是说，在反应体系中不只是有活性与非活性两类分子，活性分子也应该有不同的能态。他们接受了林德曼模型，假说分子是由 S 个耦合的经典谐振子所组成，而且能量在分子各自由度中重新分配的反应速率要比单分子反应速率高得多，反应阈能 E_0 必须集中于分子的某一特定部位（如正则振动模）上才会引起反应，而在特定部位出现能量为 E_0 的几率与 K_3 成正比，并由此可计算 K_3 。后来，卡塞尔曾成功地将量子理论用于处理单分子反应。但 RRK 理论的缺点是对低能量时态密度的计算值过低，而且 S 值的选取有一定的任意性。

不过，从自由基（链）反应的理论提出以后，它证明了许多原来认为是单分子的反应，如醛、酮和醚的热分解是链反应，不是单分子分解，它使单分子反应的研究受到很大的影响，因为早先的实验数据已无很大意义了。到了 20 世纪 50 年代，才又报导了大量的新的实验结果，现代的 RRKM（RRK—Marcus）理论和斯莱特（Noel B.Slater）理论相继出现。

1951 年，美国化学家 R·A·马库斯（Marcus, 1923—, 1992 年诺贝尔化学奖获得者）和赖斯在 RRK 理论的基础上引入了过渡态模型，进一步发展成为 RRKM 理论。该理论在某种程度上避开了复杂的势能面计算，应用统计理论成功地描述了单分子的速率常数。

RRKM 理论是比较成熟的单分子反应理论，已成功地应用于很多气体分子的热分解，异构化和激光引起的多光子解离等反应。但该理论着重统计理论的应用，而实际上单分子反应不仅受随机过程的支配，而且还应遵循动力学规律。近年来已有不少关于非 RRKM 行为的单分子反应的报导。

斯莱特理论

与 RRKM 理论相反，N·B·斯莱特用经典力学方法，由动力学角度将单分子反应与分子的振动理论联系起来，其中不涉及统计理论。斯莱特理论仍采用林德曼碰撞激发模型，并假设进入反应的分子是一个具有不同振幅和位相的系综。但分子内能是不能在各正则模之间迅速转移的，只有分子中某一特定的内坐标 q 超过某临界值 q_c ，例如某个键长超过某临界张量时，才能发生单分子反应。这里的反应速率 K_a 不像 RRKM 理论中简单地被看成是总能量的函数，而是取决于能量在各正则模中的分配方式。但是，该理论的计算相当复杂，而且不少实验证明分子内能重新分配是相当快的，因而假设分子在碰撞前各正则模中的能量不变是欠妥的。虽然斯莱特理论后来曾作了某些修正，但它的应用范围仍不如 RRKM 理论广泛。