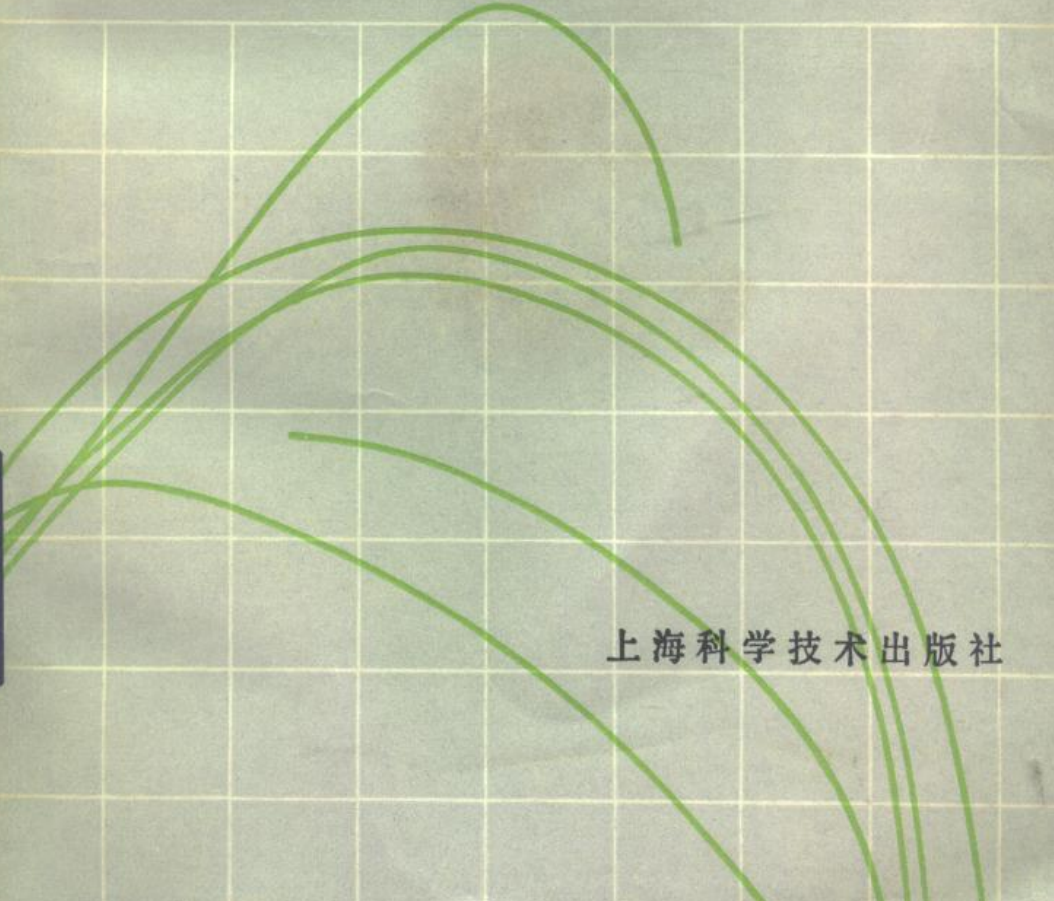


液相化学反应动力学原理

金家骏



上海科学技术出版社

液相化学反应动力学原理

金 家 骏



上海科学技术出版社

2006/23 20

内 容 简 介

本书是以液体结构理论为基础,从统计力学出发,比较广泛深入地讨论了液相化学反应动力学的基本原理。同时为了适应有机合成和石油化工研究工作的需要,本书着重讨论了液相化学反应动力学的介质效应。

全书共十一章,即动力学方程和反应机理,分子化学反应动态学,液体结构理论,动力学介质效应的物理模型,溶剂化效应,动力学盐效应,笼效应和压力效应,反应性和选择性,线性自由焓变化原理,硫酸溶液中的化学反应和机理,和二甲亚砷溶液中的化学反应和机理。

本书可作为化学专业研究生的教材,并可供从事教学和研究工作有关人员的参考。

液相化学反应动力学原理

金家骏 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 13 字数 285,000

1984 年 9 月第 1 版 1984 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1—5,800

统一书号: 13119·1144 定价: 1.75 元

国防工业、石油化工和其他化工生产和科学研究中所遇到的化学反应，多数是液相反应。这类反应因牵涉到液体的结构和溶液中质点间的相互作用，要比气相和固相反应复杂得多。特别是在液相化学反应体系中，由于大量溶剂和其他一些不直接参加反应的中性盐等物质的存在，往往会显著地影响着反应体系的动力学性能，有时甚至可使反应速率产生好几个数量级的变化。自六十年代后期以来，由于新的实验成果的不断积累，理论模型的日臻完善，在分子化学反应动力学、液体结构理论、动力学介质效应的物理模型、动力学盐效应理论和线性自由焐变化原理等方面都有了迅速的发展。同时长期以来作为硝化介质的硫酸得到了更为广泛的重视和应用。最近又出现了一个以二甲亚砆作为有机反应动力学介质的新体系。这些理论和实践上的巨大进展，大大推进了化学动力学的格局，为解决有关液相化学反应动力学问题展示出一个崭新的局面。但目前还缺乏既能反映这些进展，又比较全面可作为研究生教材的液相反应动力学的专著。

液相化学反应动力学原理

序

国防工业、石油化工和其他化工生产和科学研究中所遇到的化学反应，多数是液相反应。这类反应因牵涉到液体的结构和溶液中质点间的相互作用，要比气相和固相反应复杂得多。特别是在液相化学反应体系中，由于大量溶剂和其他一些不直接参加反应的中性盐等物质的存在，往往会显著地影响着反应体系的动力学性能，有时甚至可使反应速率产生好几个数量级的变化。自六十年代后期以来，由于新的实验成果的不断积累，理论模型的日臻完善，在分子化学反应动力学、液体结构理论、动力学介质效应的物理模型、动力学盐效应理论和线性自由焐变化原理等方面都有了迅速的发展。同时长期以来作为硝化介质的硫酸得到了更为广泛的重视和应用。最近又出现了一个以二甲亚砆作为有机反应动力学介质的新体系。这些理论和实践上的巨大进展，大大推进了化学动力学的格局，为解决有关液相化学反应动力学问题展示出一个崭新的局面。但目前还缺乏既能反映这些进展，又比较全面可作为研究生教材的液相反应动力学的专著。

本书是本着努力体现辩证唯物主义观点和加强基础理论教学的精神，注意到四化建设的需要，并结合教学实践的体会而编写的。全书共分十一章，以动力学介质效应为重点。首

先在第一、二两章分别扼要地介绍了宏观动力学和微观动力学的有关基本概念和原理。而后在第三章的液体性质和结构的理论基础上，从第四章到第七章用四章的篇幅分别讨论了动力学介质效应的静电理论、溶剂化效应、盐效应、压力效应和笼效应等有关液相反应动力学的几个主要实质性问题。继之在第八和第九两章分别介绍了线性自由焓变化原理和反应性与选择性原理。最后在第十和第十一两章分别讨论了硫酸溶液和二甲亚砷溶液中的化学反应和机理。

由于个人业务水平所限，谬误自多，甚盼读者不吝批评、指正。

华东工程学院 金家骏

一九八三年十月

目 录

第一章 动力学方程和反应机理	1
§ 1.1 微分动力学方程	2
§ 1.2 积分动力学方程	4
§ 1.3 假一级反应动力学方法	13
§ 1.4 流动体系反应动力学	19
§ 1.5 Bodenstein 静态近似法	20
§ 1.6 Edwards—Green—Ross 定则	28
§ 1.7 偏离 Arrhenius 公式的反应	30
§ 1.8 化学反应的活化熵	35
§ 1.9 活化焓与活化熵的等动力学关系式	37
第二章 分子化学反应动态学	43
§ 2.1 分子弹性碰撞的离心能和撞击参量	43
§ 2.2 反应截面和反应阈能	48
§ 2.3 分子间的位能	53
§ 2.4 基元反应速率的统计处理	58
§ 2.5 位阻效应	69
§ 2.6 隧道效应	73
§ 2.7 从微观动力学到宏观动力学	82
第三章 液体的性质和结构	89
§ 3.1 液体的状态——van der Waals 方程	89

§ 3.2	液体的汽化热、汽化熵和热容	92
§ 3.3	Lennard—Jones 12—6 位能函数	95
§ 3.4	液体结构的格子理论	99
§ 3.5	定标粒子理论	105
第四章 化学动力学介质效应的静电理论		119
§ 4.1	过渡态理论对液相反应的应用	120
§ 4.2	介质效应的简单静电理论	123
§ 4.3	考虑了反应质点电荷分布的介质效应理论	128
§ 4.4	介质效应的有效溶剂场模型	137
§ 4.5	介质效应静电理论在计算活化参量上的应用	139
§ 4.6	介质效应理论对不同反应的应用举例	145
第五章 溶剂化的动力学效应		154
§ 5.1	溶剂化热力学	154
§ 5.2	溶剂化的理论模型	162
§ 5.3	酸碱反应的溶剂化效应	170
§ 5.4	阴离子反应的溶剂化效应	175
§ 5.5	金属离子反应的溶剂化效应	177
§ 5.6	溶剂解反应的直接溶剂化效应	179
第六章 化学动力学盐效应		183
§ 6.1	动力学盐效应的 Brönsted 方程	184
§ 6.2	离子的活度系数	188
§ 6.3	动力学盐效应的定标粒子理论	193
§ 6.4	离子反应的动力学盐效应	206

§ 6.5	离子和非电解质间反应的动力学盐效应	209
§ 6.6	非电解质间反应的动力学盐效应	218
第七章	动力学压力效应、笼效应和氢键效应	223
§ 7.1	内压力对反应速率的影响	223
§ 7.2	外压力的动力学效应	227
§ 7.3	离子反应的动力学压力效应	236
§ 7.4	溶剂的粘度效应, 即笼效应	238
§ 7.5	动力学氢键效应	241
第八章	线性自由焓变化原理	247
§ 8.1	LFER 的性质和典型方程	247
§ 8.2	Brönsted 催化定律	251
§ 8.3	Hammett 方程	255
§ 8.4	芳烃亲电取代反应的 Hammett 方程	264
§ 8.5	Taft 方程	275
§ 8.6	Grunwald—Winstein 方程	281
§ 8.7	Swain—Scott 方程	283
§ 8.8	LFER 在推断反应机理上的应用	287
§ 8.9	LFER 的局限性	289
第九章	反应性和选择性原理	293
§ 9.1	反应性和选择性原理的理论基础	293
§ 9.2	反应性和选择性	298
§ 9.3	线性自由焓变化原理对选择性的应用	301
§ 9.4	溶剂化作用对反应性和选择性原理的影响	304

§ 9.5 反应性和选择性原理对芳烃亲电取代 反应的应用	306
§ 9.6 反应性和选择性原理对游离基反应的 应用	310
§ 9.7 反应性和选择性原理对质子转移反应的 应用	313
第十章 硫酸溶液中的化学反应和机理	319
§ 10.1 硫酸的酸度函数	320
§ 10.2 有机化合物在硫酸溶液中的活度系数	324
§ 10.3 强酸介质中反应机理的判别	339
§ 10.4 硫酸溶液中的复杂电离反应和机理	347
§ 10.5 酯和内酯在硫酸溶液中的水解反应和 机理	352
§ 10.6 芳烃在硫酸中的硝化反应和机理	355
§ 10.7 液-液双相反应动力学	360
§ 10.8 芳烃硝化反应的动力学计算	365
§ 10.9 芳烃在硫酸中的磺化反应和机理	372
第十一章 二甲亚砷溶液中的化学反应和机理	378
§ 11.1 二甲亚砷的一些主要物理性质	379
§ 11.2 迁移焓、迁移熵、迁移自由焓和迁移活 度系数	381
§ 11.3 有机物在 DMSO 溶液中的电离常数和 电离度	385
§ 11.4 DMSO 溶液中的质子转移反应	388
§ 11.5 从二甲亚砷溶液中的反应速率和迁移	

	函数的关系探索反应机理·····	391
§ 11.6	从二甲亚砷溶液中的反应速率和酸度 函数的关系探索反应机理·····	396
§ 11.7	二甲亚砷溶液中化学反应的动力学盐 效应·····	402

第一章

动力学方程和反应机理

引言

反应动力学方程的确定和反应机理的探讨,无论在实践上还是在理论上都是化学动力学的很重要的课题。

不同的化学反应在相同的条件下,它们的反应速率可以相差亿万倍。同一反应在不同的反应条件下,也会有截然不同的反应速率。辩证唯物主义认为:外因是变化的条件,内因是变化的根据。影响反应速率的根本因素是反应物本身的性质,这是控制化学反应的根据。对于同一反应,其反应速率是浓度、温度、催化剂和反应介质的函数;这是我们可借以控制化学反应的有利条件。

化学动力学就是研究影响反应速率的因素,探讨反应进行的机理,掌握化学反应的内在规律。从而使我们在实践中,有可能选择最适宜的反应条件来控制化学反应,使之更好地为我国社会主义现代化建设服务。同时在理论上,还可进而探索某些有关反应物结构,以及热力学和动力学的有关问题,从而使我们能更自觉地改造客观世界。

§ 1.1 微分动力学方程

根据实验测定的反应速率数据，就可导出反应速率和反应物浓度间的数学关系式。这种关系式就叫做反应速率方程或动力学方程。

反应速率一般可用反应物或生成物的浓度变化率来表示，对下面某一假想的液相反应



由于在液相反应体系中，除了反应物 A 和 B 以外，还存在有作为反应介质的 C 和 D 。它们虽不直接参加反应，但常常也可影响反应速率。因此，其微分动力学方程可写为

$$\frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d \quad (1.2)$$

式中， k 为反应的速率常数， a 、 b 、 c 和 d 为对应各浓度的方次。各浓度方次的数值就是对应各物质的反应级数。例如，当 $a=1$ ， $b=2$ 时，说明这个反应对反应物 A 为一级，对 B 为二级。如果 $a+b+c+d=n$ ，则整个反应为 n 级。这些浓度的方次不一定是整数，也可能是分数或小数，如 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{5}{3}$ 或 0.45 等。当然有时也可能是零，例如，在 (1.2) 式中，若 $b=0$ ，则这个反应对反应物 B 为零级，即表示反应物 B 的浓度高低不会影响这个反应的反应速率。

速率常数 k 的单位通常取 $\text{mol}^{1-n} \text{l}^{n-1} \text{s}^{-1}$ 。反应时间和体积当然也可取其他单位。但在化学动力学中，习惯上还是用秒(s)和升(l)为多。

如果实验测定的浓度 ($[A]$ 或 $[X]$) 与反应时间 t 呈线性

关系时,说明在反应过程中,这个反应的反应速率,即直线的斜率 $d[A]/dt$ 或 $d[X]/dt$ 是一常量。倘若 $[A]-t$ 不是直线而是曲线,则反应速率是一变量。此时,一般可用以下三种方法来处理:最普通的方法是将微分动力学方程积分,求得积分动力学方程;其次是求出曲线的瞬时斜率即瞬时反应速率;第三是求出起始反应速率,即求反应开始后极短时间内的曲线斜率作为反应的起始速率。

反应级数 n 可以通过改变反应物 A 、 B 和介质 C 、 D 的浓度,测定其起始反应速率而求得。对(1.2)式取对数,得

$$\log \frac{d[X]}{dt} = \log k + a \log [A] + b \log [B] + c \log [C] + d \log [D] \quad (1.3)$$

这是一个含五个未知变量的方程。当适当改变浓度,测得五个以上的反应速率数据后,即可建立五个联立方程,解之得速率常数 k 和指数 a 、 b 、 c 和 d ,就可确立动力学方程和反应级数 n 。但更方便的方法是保持其他浓度不变,只改变反应物 A 的浓度,分别测出一组起始反应速率,绘出 $\log \frac{d[X]}{dt}$ 对 $\log [A]$ 的关系曲线,其斜率即为指数 a 。同理,也可以分别测得 b 、 c 和 d 。由此即可确定这个反应的动力学方程和反应级数 $n = a + b + c + d$ 。

(1.2)式是表示简单反应的动力学方程。复杂反应的动力学方程有可能是多项式。例如:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B]^2 \quad (1.4)$$

也可能具有更复杂的形式。例如:氢和溴化合生成溴化氢的反应,其实验测定的微分动力学方程为

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1+k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (1.5)$$

§ 1.2 积分动力学方程

一级反应

令 a 和 b 分别表示反应物 A 和 B 的起始浓度, 令 x 和 y 分别表示生成物 X 和 Y 在任一瞬间的浓度, 则一级反应的微分速率方程可写为

$$\frac{dx}{dt} = k[A] = k(a-x) \quad (1.6)$$

或

$$\frac{dx}{a-x} = kdt \quad (1.7)$$

积分, 得

$$-\ln(a-x) + \ln a = kt \quad (1.8)$$

或

$$-\log(a-x) + \log a = \frac{k}{2.30} t \quad (1.9)$$

由(1.8)或(1.9)式可知, 一级反应的 $\ln(a-x)$ 或 $\log(a-x)$ 对时间 t 的关系, 应该是一斜率等于 $-k$ 或 $-k/2.30$ 的直线. 为了确定是否是一级反应, 最好再把某一反应物 A 的浓度增大或降低 5 到 10 倍, 再求其 $\ln(a-x)-t$ 直线的斜率, 如果还保持不变, 才能确定它是一级反应.

反应的半衰期 $t_{1/2}$ (half-life) 是反应物消耗一半所需的时间. 一级反应的半衰期只决定于反应速率常数, 而和反应物或生成物的浓度无关. 当 $t=t_{1/2}$ 时, $a-x=\frac{a}{2}$, 代入(1.8)

式, 得

$$-\ln \frac{a}{2} + \ln a = kt_{1/2} \quad (1.10)$$

整理后, 得

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (1.11)$$

反应物的反应能力可用速率常数来表示。因此, 对一级反应, 反应物的反应能力可用半衰期来度量。

如果实验时不是直接测定浓度, 而是测定某一正比于浓度的物理量 λ 。用 λ_a 、 λ_b 、 λ_x 和 λ_y 分别表示某一瞬间 A 、 B 、 X 和 Y 的 λ 值。 λ 和浓度的关系为: $\lambda_a = l[A]$ 、 $\lambda_b = m[B]$ 、 $\lambda_x = n[X]$ 和 $\lambda_y = p[Y]$, 其中 l 、 m 、 n 和 p 为比例常数。则

$$\lambda = \lambda_a + \lambda_b + \lambda_x + \lambda_y$$

和 $\lambda_a = l(a-x)$, $\lambda_b = m(b-x) = m[(b-a) + (a-x)]$,

$$\lambda_x = nx, \lambda_y = px.$$

$$\lambda = (l+m)(a-x) + m(b-a) + (n+p)x$$

上式加上并减去一项 $a(n+p)$, 则得

$$\lambda = (l+m-n-p)(a-x) + m(b-a) + a(n+p) \quad (1.12)$$

因 $t=0$ 时, $a-x=a$, 当 $t=\infty$ 时, $(a-x)=0$, 则反应开始时, $t=0$, $\lambda=\lambda_0$, 则

$$\lambda_0 = (l+m-n-p)a + m(b-a) + a(n+p) \quad (1.13)$$

反应结束时, $t=\infty$, $\lambda=\lambda_\infty$, 则

$$\lambda_\infty = m(b-a) + a(n+p) \quad (1.14)$$

由(1.12)式减去(1.14)式, 得

$$\lambda - \lambda_\infty = (l+m-n-p)(a-x) \quad (1.15a)$$

同理, 由(1.13)式减去(1.14)式, 得

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = (l+m-n-p)a \quad (1.15b)$$

代入(1.8)式得

$$\ln \frac{\lambda_0 - \lambda_\infty}{\lambda - \lambda_\infty} = kt \quad (1.16)$$

或

$$\ln(\lambda_0 - \lambda_\infty) - \ln(\lambda - \lambda_\infty) = kt \quad (1.17)$$

这样,从 $\ln(\lambda - \lambda_\infty)$ 对时间 t 的关系曲线的斜率,即可求得反应速率常数 k ,而用不着求出 l 、 m 、 n 和 p 等比例常数。同时也用不着去求 λ_0 ,因为只要将 $\ln(\lambda - \lambda_\infty)$ 对 t 的曲线引伸到 $t=0$ 时 $\ln(\lambda - \lambda_\infty)_{t=0} = \ln(\lambda_0 - \lambda_\infty)$ 。因此,对一级反应,利用物理方法测定速率常数是既方便又准确的方法。

一个实际问题是 t_∞ 究竟要多长时间。对大多数反应,取 $t_\infty = 10 t_{1/2}$ 时,反应即可达到完全程度的 99.9%。在精度要求不太高时,也可取 $t_\infty = 8 t_{1/2}$,此时反应一般可达完全程度的 99.6%。

如果测定 λ_∞ 不可能或不实际时,例如,在 $10 t_{1/2}$ 时间内,反应生成物又进一步起别的反应时,此时可利用 Guggenheim 方法^[4],即测定几个时间 t 和 $t+\tau$ 时的 λ 值,其中 τ 为固定的时间间隔。绘制 $\ln(\lambda_{t+\tau} - \lambda_t)$ 对 t 的曲线,其斜率即为 $-k$ 值。 τ 一般取二倍到三倍 $t_{1/2}$ 。因将(1.16)式取指数式,得

$$\lambda_\infty - \lambda_t = (\lambda_\infty - \lambda_0) e^{-kt} \quad (1.18)$$

及

$$\lambda_\infty - \lambda_{t+\tau} = (\lambda_\infty - \lambda_0) e^{-k(t+\tau)} \quad (1.19)$$

上二式相减,得

$$\lambda_{t+\tau} - \lambda_t = (\lambda_\infty - \lambda_0) e^{-kt} (1 - e^{-k\tau})$$

取对数,得

$$\ln(\lambda_{t+\tau} - \lambda_t) = \ln(\lambda_\infty - \lambda_0) - kt + \ln(1 - e^{-k\tau}) \quad (1.20)$$

当 τ 值不变时,(1.20)式右边第一项和第三项,对每次实验都是常数。因此, $\ln(\lambda_{t+\tau} - \lambda_t)$ 对 t 的曲线斜率就是速率常数

$-k$ 的值。但 Guggenheim 方法只能用于已知是一级的反应。同时 τ 值应取两倍 $t_{1/2}$ 以上，否则有时会把其他级数的反应看成一级反应。

二级反应

如果反应(1.1)对 A 和对 B 都是一级反应，则反应的总级数为二级。由(1.2)式，有

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (1.21)$$

或

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \quad (1.22)$$

积分，得

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad (a \neq b) \quad (1.23)$$

或

$$\ln \frac{a-x}{b-x} + \ln \frac{b}{a} = (a-b)kt \quad (1.24)$$

$$\log \frac{a-x}{b-x} + \log \frac{b}{a} = \frac{(a-b)kt}{2.30} \quad (1.25)$$

则 $\ln \frac{a-x}{b-x}$ 对 t 的斜率即为 $(a-b)k$ 。

如果反应起始时， A 和 B 的浓度相等，或者只有一个反应物的二级反应，其速率方程即可写为

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (1.26)$$

上式积分，得

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad (1.27)$$

则 $\frac{1}{a-x}$ 对 t 绘图，其斜率即为速率常数 k 。显然，上式的计