

916313

高等学校教学参考书

郑重知 主编

不可逆热力学 及现代反应动力学导论

下 册



高等教育出版社

高等学校教学参考书

不可逆热力学及 现代反应动力学导论

下 册

郑重知 主编

高等教育出版社

内 容 简 介

本书是在不可逆热力学指导下以宏观与微观、理论与实验相结合的方式对化学反应动力学继续进行讨论。内容着重介绍迅速发展的新领域。

本书从化学振荡(包括实验室的化学振荡及生物体的生物化学振荡在内)这一类自组织有序反应系统(耗散结构的实例)开始。本书除讨论典型的振荡反应外,还对新发现的振荡反应有所介绍。

本书对新兴的分子束技术及化学动力学原理进行介绍。对于液态反应动力学、单分子反应及其理论的实验研究的发展,进行分析。讨论是在统计力学及量子理论基础上进行的。对化学反应量子理论、动态立体化学与轨道对称守恒原理,以及它们对小分子和大分子系统的应用等,则在量子力学的基础上进行讨论,并注意理论联系实际。

本书可作化学系物理化学及化学动力学研究生的教材,并可作大学化学教师及有关专业科技研究人员的参考书。

高等学校教学参考书 不可逆热力学及 现代反应动力学导论

下 册

郑重知 主编

高等教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
商务印书馆上海印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 14.875 插页 1 字数 356,000

1990年3月第1版 1990年3月第1次印刷

印数 0001—1,250

ISBN 7-04-002532-9/O·842

定价 9.70元

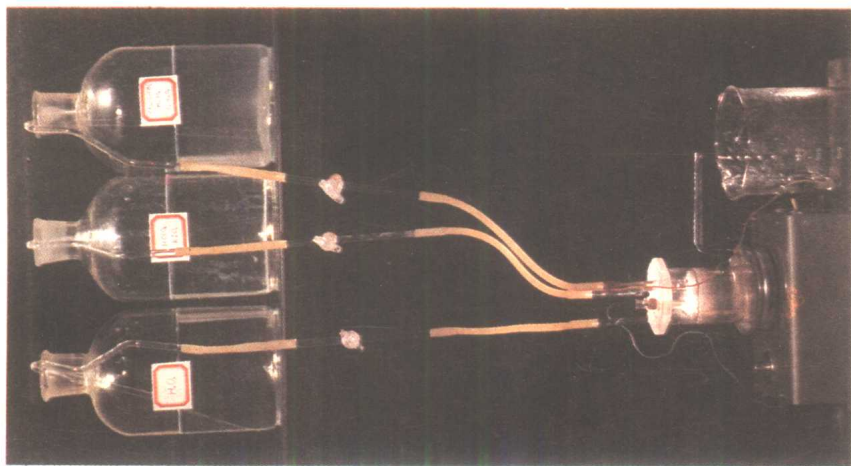


图 15-8 开放系统中 RB 振荡反应的实验装置图

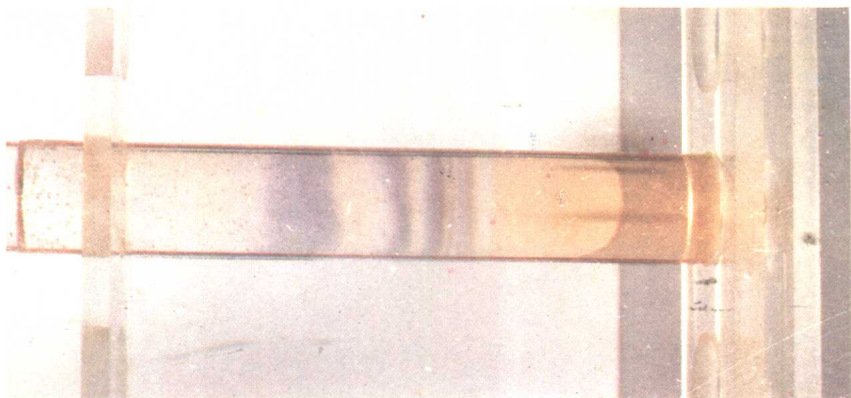


图 15-10 RB 反应的一维空间结构

自序

体现两个三结合体系（即热力学与热核反应动力学及化学反应动力学相结合；化学反应与热核反应及激光相结合）的《不可逆热力学及现代反应动力学导论》，上册包括《不可逆热力学及热核反应动力学》和《链锁反应及激光光化学》二部，下册包括《化学反应动力学》一部。

本册书涉及理论和实验、宏观和微观的化学反应动力学。由于近几十年来化学反应动力学在许多方面获得了迅速的发展，本书将对这些热门领域充分予以注意，着重介绍基础理论及其新进展。如在远离平衡态的化学及生化系统中的振荡现象，分子束的实验技术及化学动态学的理论和实验的讨论，单分子反应理论及其实验研究的进展，化学反应量子理论及动态立体化学的兴起以及它们对小分子及大分子系统应用的发展等等，均将着重予以介绍和探讨。

因限于作者的水平，不妥之处、错误之处仍所难免，还望读者予以指正为荷。

全书由郑重知主编，参加本册各章编著的作者有：

- | | |
|-----------|-------------|
| 第十五章 | 郑重知、徐文柳、张兰英 |
| 第十六章、第十七章 | 金家骏 |
| 第十八章 | 郑重知 |
| 第十九章 | 赵成大 |
| 第二十章 | 郑重知、樊天霖、朱宏雄 |

郑重知

1988年2月

EAB54106

目 录

第三部 化学反应动力学	483
第十五章 化学振荡	485
§ 15.1 引言	485
§ 15.2 BZ 反应的实验事实	487
§ 15.3 BZ 反应的动力学模型	489
§ 15.4 振荡行为	491
§ 15.5 俄勒岗器的简化模型	497
§ 15.6 BZ 反应的脉冲群现象	501
§ 15.7 BR 反应	507
§ 15.8 化学振荡的三个必要条件	511
§ 15.9 亚氯酸盐振荡反应器	517
§ 15.10 非亚氯酸盐类新振荡器	524
§ 15.11 探索新振荡器的方法简介	528
§ 15.12 生物体内有无化学振荡	529
§ 15.13 生物体与环境的力-流关系	531
§ 15.14 定态的稳定性	533
§ 15.15 超前抑制和滞后活化	534
§ 15.16 双稳态的刺激和转化	535
§ 15.17 糖酵解振荡	537
§ 15.18 微生物反应的振荡	542
第十五章参考文献	545
第十六章 分子束和反应动态学	548
§ 16.1 宏观和微观动力学	548
16.1.1 化学反应的不同层次	548
16.1.2 宏观速度常数和 Arrhenius 公式	549

16.1.3	动力学和热力学	550
16.1.4	反应截面	552
16.1.5	微观可逆性原理	556
16.1.6	从微观动力学到宏观动力学	559
§ 16.2	分子束技术	561
16.2.1	分子束装置和性质	561
16.2.2	弹性散射和非弹性散射	564
16.2.3	反应性散射	565
16.2.4	实验室坐标系和质心坐标系的变换	566
§ 16.3	位能面	567
16.3.1	双原子体系的位能曲线及其力能性质	568
16.3.2	三原子体系的位能面	569
16.3.3	位能面的性质	571
16.3.4	LEPS 位能面	577
16.3.5	BEBO 位能面	583
§ 16.4	分子碰撞动力学	585
16.4.1	双粒子经典弹性碰撞的运动方程	585
16.4.2	轨线偏转函数	588
16.4.3	弹性散射截面	589
16.4.4	反应几率——不透明函数	592
16.4.5	反应截面与阈能	593
16.4.6	Monte Carlo 经典轨线法	594
16.4.7	轨线法计算的一些结果	598
§ 16.5	反应速度的统计理论	601
16.5.1	过渡态理论的基本假定	602
16.5.2	过渡态理论的基本公式	603
16.5.3	活化参量和 Arrhenius 参量	605
16.5.4	活化焓和等动力学关系式	607
16.5.5	活化络合物的分子结构和性质	610
§ 16.6	态-态反应	613
16.6.1	相空间理论和信息论处理	613
16.6.2	平动能对态-态反应的影响	616
16.6.3	振动能态对态-态反应的影响	618
16.6.4	各种能态对态-态反应的影响	621
	第十六章参考文献	622

第十七章 溶液中的反应动力学 625

§ 17.1	溶液中化学反应的过渡态理论	625
17.1.1	溶液中的化学反应	625
17.1.2	过渡态理论对液相反应的应用	627
§ 17.2	溶液中的催化作用	630
17.2.1	催化作用	630
17.2.2	水溶液中的催化作用	631
17.2.3	四氯化碳溶液中的催化作用	634
§ 17.3	硫酸溶液中的化学反应和机理	635
17.3.1	硫酸溶液的酸度函数和有机物的活度系数	635
17.3.2	硫酸介质中反应机理的判别	637
17.3.3	硫酸溶液中的复杂电离和水解反应	640
17.3.4	芳烃在硫酸溶液中的硝化反应	642
17.3.5	芳烃在硫酸溶液中的磺化反应	644
§ 17.4	二甲亚砷溶液中的化学反应	645
17.4.1	迁移焓、迁移熵、迁移自由能和迁移活度系数	645
17.4.2	DMSO 溶液中的质子转移反应	647
17.4.3	二甲亚砷溶液中反应速度和迁移函数的关系	649
17.4.4	从DMSO 溶液中反应速度和酸度函数的关系探索反应机理	651
§ 17.5	化学动力学介质效应的静电理论	654
17.5.1	介质效应的简单静电理论	654
17.5.2	Kiskwood 理论	656
17.5.3	Hiromi 理论	658
17.5.4	动力学介质效应的有效溶剂场模型	662
17.5.5	介质效应静电理论在计算活化参量上的应用	663
§ 17.6	动力学盐效应	670
17.6.1	动力学盐效应的 Brönsted 方程	670
17.6.2	动力学盐效应的定标粒子理论模型	672
§ 17.7	线性自由能关系	678
17.7.1	LFER 的性质和典型方程	679
17.7.2	Hammett 方程	681
17.7.3	芳烃亲电取代反应的 Hammett 方程	686
17.7.4	LFER 的局限性	692
	第十七章参考文献	693

第十八章 单分子反应及其理论 696

§ 18.1	单分子反应	696
--------	-------------	-----

18.1.1	单分子反应的类型	696
18.1.2	单分子热反应中分子活化和去活化	698
18.1.3	多、双原子分子的热解离	700
§ 18.2	Lindemann 机理及其实验检验	702
18.2.1	Lindemann 机理	702
18.2.2	实验检验	704
§ 18.3	单分子反应理论	710
18.3.1	单分子反应的 RRKM 理论	711
18.3.2	RRKM 理论的检验	714
18.3.3	过渡态的选择及 RRKM 理论的扩展	720
18.3.4	单分子反应的统计模式	723
§ 18.4	单分子反应中的随机过程	734
18.4.1	论单分子反应中随机过程的性质	734
18.4.2	CH_3NC 异构化反应中的随机过程	736
18.4.3	单分子过程中的能量随机化	738
18.4.4	生成物状态的随机化	740
18.4.5	RRKM 理论的随机模式	742
§ 18.5	非热单分子反应	744
18.5.1	光化学单分子反应	744
18.5.2	激光光化学单分子反应	756
	第十八章参考文献	766

第十九章 化学反应量子理论772

§ 19.1	绪言	772
§ 19.2	反应位能面	773
19.2.1	三电子体系 London 方程	773
19.2.2	LEPS 位能面	775
19.2.3	位能面解析例	780
§ 19.3	化学反应的对称性规律	788
19.3.1	Bader-Pearson 微扰法	789
19.3.2	单分子反应	791
19.3.3	双分子反应	794
§ 19.4	内禀反应坐标(IRC)方法	797
19.4.1	何谓 IRC	797
19.4.2	IRC 方程及其解的性质	799
19.4.3	反应路解析学	808

§ 19.5 位能面上的分子动力学	812
19.5.1 IRC 上的动力学性质	812
19.5.2 位能面上的动力学性质	816
§ 19.6 分子间相互作用的微扰处理	823
19.6.1 一级微扰能公式	823
19.6.2 分子内微扰	825
19.6.3 分子间微扰	827
§ 19.7 有机共轭分子的稳定性与反应活性	829
19.7.1 相对稳定性的 PMO 法估算	829
19.7.2 反应性指标法	830
19.7.3 各种反应性指标的比较	837
第十九章参考文献	840

第二十章 动态立体化学与轨道对称守恒原理841

§ 20.1 导论	841
§ 20.2 立体异构现象的分类	844
§ 20.3 对称性和群的基本概念	845
20.3.1 对称操作和对称要素	846
20.3.2 群的定义和性质	848
20.3.3 群的表示	850
20.3.4 点对称性、点群	853
20.3.5 不可约表示	856
§ 20.4 手性及分子对称性	860
§ 20.5 对映异构体的实验判别	862
§ 20.6 手性分子的结构	865
20.6.1 不对称原子	865
20.6.2 无不对称原子的分子手性	867
20.6.3 手性的要素	870
§ 20.7 主体选择性及立体特征性	872
§ 20.8 动态立体化学的动力学及热力学控制和 Curtin-Hammett 原理	873
§ 20.9 不对称合成、不对称催化	875
§ 20.10 对映选择步骤的反应物及生成物控制	877
§ 20.11 不对称合成的成功实例之一	879
§ 20.12 立体特征性反应	881

§ 20.13	立体化学和反应机理	884
§ 20.14	脂肪族亲核取代反应	886
20.14.1	双分子亲核取代(S_N2)反应	887
20.14.2	单分子亲核取代(S_N1)反应	892
§ 20.15	消除反应	902
20.15.1	E1 消除反应	902
20.15.2	E1cb 消除反应	904
20.15.3	E2 消除反应	905
20.15.4	热消除反应	912
20.15.5	1, 3-消除反应	914
20.15.6	α -消除反应	918
§ 20.16	双键的亲电加成	921
§ 20.17	轨道对称守恒原理	929
20.17.1	原子轨道和分子轨道	929
20.17.2	轨道对称守恒原理	930
§ 20.18	旋光性机理的初步分析	935
	第二十章参考文献	938

第 三 部

化学反应动力学

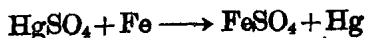
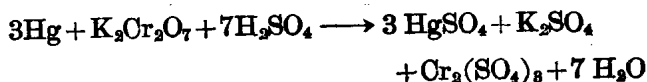


第十五章 化学振荡

§ 15.1 引言

在多种多样的化学反应中,有一类反应在一定条件下,其中间物浓度会随时间或空间呈现周期性变化的振荡现象;中间物浓度由低到高,再由高到低,周而复始地反复变化。人们把这种变化形式称为化学振荡(chemical oscillation)。

早在 1873 年,李普曼(G. Lippmann)就报道了一个令人感兴趣的“汞心脏”实验。在玻璃器皿的中央放一滴金属汞,然后注入重铬酸钾的浓硫酸溶液,再用一枚铁钉放进溶液并靠近汞珠。可以观察到:汞珠会象心脏一样一下一下地搏动,频率为 2~3 次/秒,同时在液面上有悬浮物,象心脏里的血液一样流动着,因而非常有趣。这时玻璃器皿内发生的主要反应是



当 Hg 被氧化而生成的 HgSO_4 积累到一定浓度时, HgSO_4 被 Fe 还原,还原所生成的 Hg 与原有的汞珠溶合时,因表面张力作用而使汞珠发生跳动。

1896 年又发现生成李斯庚环(Liesegang ring)的周期性沉淀过程。例如,在动物凝胶中使 NH_4OH 和 MgSO_4 相互扩散形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的李斯庚环;在洋菜胶中使 KI 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 发生周期性的 PbI_2 沉淀;等等。

虽然这类反应早在十九世纪已偶尔出现在化学文献上,但长期未受人们所重视,多数化学家对于这类反应或多或少存有错误的见解。甚至在理论上怀疑化学反应有周期性振荡的可能性,认为周期性振荡是由系统的不均匀性所引起。只是到了距今二十多年前振荡化学反应终于受到人们的重视逐渐成为化学上发展最快的分支之一。1958年别洛索夫(B. P. Belousov)^[1]发现当柠檬酸与硫酸溶于含溴酸钾及铈盐的水中时溶液的颜色将发生从无色到淡黄色的周期性变化,一则因为别洛索夫反应是容易重复的发生于均匀系统中的化学振荡反应,二则因为1958年以后经典热力学已向不可逆热力学扩展,以I. 普里高勤(Prigogine)^[2]为首的物理化学家对这类反应进行了认真的研究,得出了远离平衡态的系统在一定的条件下能发生许多被称为耗散结构的新现象,其中包括振荡反应过程中反应的中间生成物浓度的周期性变化(最初反应物及最终生成物则不起周期性振荡)。现在知道生物系统是最有兴趣的远离平衡态的开放的振荡器。它们的非平衡状态是通过从外界吸取养分(反应物)和排出排泄物(生成物)来维持的。一旦这些物质流或能量流宣告停止,则生物体及其振荡必然死亡和终止。萤火虫的荧光、人的脑波等等是明显可见的生物钟。

别洛索夫振荡反应通过高氧化态的铈离子(黄色)与低氧化态的亚铈离子(无色)之间的来回变化能明显表现出振荡来。由于别洛索夫反应明显容易观察,扎鲍挺斯基(A. M. Zhabotinsky)^[3]作了一系列的系统研究成为现在文献上所说的BZ反应。在六十年代晚期到七十年代早期,BZ反应及普里高勤的不可逆热力学迅速传播,发展很快。Field, Körös 和 Noyes(FKN)关于BZ反应的机理也在这个时期提出。

1980年以前,非生物系统的振荡反应除BZ反应外,还有碘酸根-碘($2\text{IO}_3^- - \text{I}_2$)偶合引发过氧化氢分解的Bray-Liebhafsky反

应^[4], 简称 BL 反应, 以及这两类反应的混血儿 Briggs-Rauscher 反应^[5], 简称 BR 反应。简单地说 BZ 反应是溴酸盐振荡器 (bromate oscillators), BL 反应和 BR 反应属碘酸盐振荡器 (iodate oscillators)。BR 反应系统中含有碘酸盐和过氧化氢, 它与 BL 反应相象, 同时含有其他反应物, 使它又与 BZ 反应相似。所以说 BR 反应是 BL 反应和 BZ 反应的混血儿。

1980 年以来, 由于对化学振荡, 尤其对 BZ 反应的研究渐渐深入, 对于振荡反应的必要条件有所认识, 从而开展了新的振荡反应的设计研究工作^[6,7,8]。第一个设计成功的振荡反应是一个次氯酸盐振荡器 (chlorite oscillator)。紧接着一大批次氯酸盐振荡器被设计出来。这类振荡器绝大部分都含有 I^- , I_2 或 IO_3^- (除含次氯酸根 ClO_2^- 外), 极少数不含有碘。

本章在上册第三章的基础上对少数典型的化学振荡及生物化学振荡进行讨论, 并对振荡的必要条件进行分析, 为设计新振荡反应打下基础。

§ 15.2 BZ 反应的实验事实

1958 年, 别洛索夫报道了一个均相溶液中的化学振荡反应, 它是在四价铈-三价铈离子耦联催化下, 柠檬酸被溴酸钾氧化。在一定条件下, 某些中间物的浓度随时间呈周期性变化。随后, 扎鲍挺斯基继续研究了这个反应, 得到了空间周期性的浓度变化, 并证明了铈催化剂可以用锰或铁催化剂代替, 而柠檬酸还原剂可以用某些有机化合物来代替。这些化合物或是具有亚甲基, 或是在氧化时易于形成这种基团。例如, 丙二酸、溴代丙二酸等等。人们把这种类型的反应称为别洛索夫-扎鲍挺斯基反应, 简称 BZ 反应, 是最典型的化学振荡反应。对于这类反应虽在上册 § 3.6 中提过,

这里还将进一步进行理论的分析。

如果在实验时,采用下列配方(初始浓度)^[9]:

$$[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0.032 \text{ M}^*$$

$$[\text{KBrO}_3] = 0.063 \text{ M}$$

$$[\text{KBr}]_0 = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]_0 = 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.8 \text{ M}$$

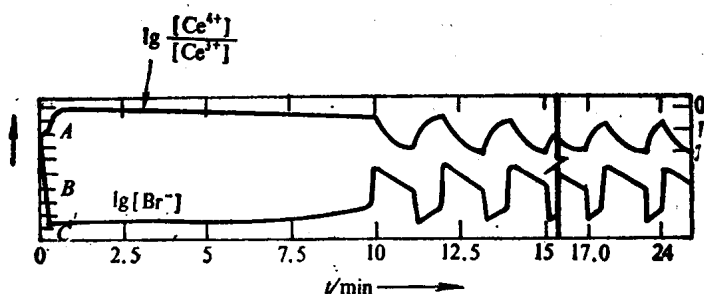


图 15-1 BZ 反应的振荡曲线

在25°C下均匀搅拌,可观察到 $[\text{Br}^-]$ 和 $[\text{Ce}^{4+}]$ 随时间周期性变化的化学振荡。图 15-1 是由离子选择电极所测得的 $\lg [\text{Br}^-]-t$ 和 $\lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}-t$ 的曲线。开始时有一诱导期,振荡周期是分的量级。

如果系统是封闭的,虽然初始时远离平衡,出现了浓度随时间的振荡,但由于反应物逐渐被消耗,系统最后趋于平衡,振荡消失。1975 年 Marek 等人报道了这个反应在开放系统中进行时,在一定条件下,振荡现象可以长久地维持下去。当反应在细长的竖管中进行时,在一定条件下,可以观察到红、蓝相间的水平带,并且这些水平带随时间交替地变化。当反应在培养皿中进行时,能观察到多种形式的类似行波的活动,在薄层中最常见的是柱对称的或转动螺

* M 是习惯使用的 molar, 相当于法定计量单位物质的量浓度,即

$1 \text{ M} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$