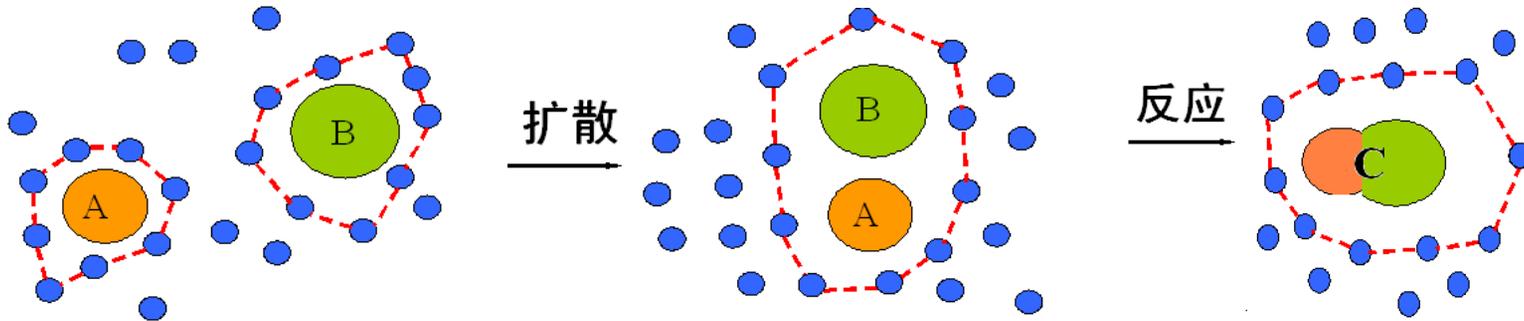


§ 11.10 溶液中反应



溶剂对反应组分无明显相互作用的情况

(1) 笼蔽效应 (又称笼效应) 溶剂分子包围溶质分子的作用



两个溶质分子扩散到同一个笼中互相接触，称为遭遇。

两个溶质分子只有扩散到同一个笼中发生遭遇才能反应。

扩散与反应为两个串联的步骤。即



∅ 若反应活化能小，反应速率很快，为扩散控制；

∅ 若反应活化能大，反应速率慢，为反应控制或活化控制。



(2) 扩散控制的反应

扩散定律：溶液中溶质分子向任意方向运动概率都一样，在高浓度处，单位体积中分子数比低浓度处多，**扩散方向总是从**高浓度指向低浓度。



菲克扩散第一定律：一定温度下，单位时间内向 x 方向扩散，通过截面积 A_s 的物质的量 dn_B/dt ，正比于浓度梯度 dc_B/dx 。即：

$$\frac{dn_B}{dt} = -DA_s \frac{dc_B}{dx}$$

D :扩散系数，对于球形粒子

$$D = \frac{RT}{6L\pi\eta r}$$



(2) 扩散控制的反应

扩散控制的二级反应的速率常数：

半径为 r_A 、 r_B 、扩散系数为 D_A 、 D_B 的球形分子进行扩散控制的溶液反应。

若A分子不动，B分子向它扩散。

若在 $r_{AB}=r_A+r_B$ 处 $c_B=0$ ，向外浓度逐渐增大，形成球形对称浓度梯度。

该二级反应的速率常数 k

$$k = 4\pi L(D_A + D_B)r_{AB}f$$

f 为静电因子，

反应物电荷相反，互相吸引，反应加速

反应物电荷相同，互相排斥，反应减慢

无静电影响， $f=1$



(3) 活化控制的反应

若反应活化能较大，反应速率较慢，为活化控制。

溶剂对反应组分无明显作用时，活化控制的溶液反应与气相反应相似。

表 11.10.1 N_2O_5 在不同溶剂中分解的速率常数、指前因子及活化能(25℃)

溶 剂	$k/10^{-5} s^{-1}$	$\lg(A/s^{-1})$	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$
(气相)	3.38	13.6	103.3
四氯化碳	4.69	13.6	101.3
三氯甲烷	3.72	13.6	102.5
二氯乙烯	4.79	13.6	102.1
硝基甲烷	3.13	13.5	102.5
溴	4.27	13.3	100.4