

放电中的有机合成

Д. Н. 安得列夫著

科学出版社

008549



54.562
54.562
180

放電中的有機合成

蘇聯科學院有機化學研究所

Д. Н. 安得列夫著

蘇聯科學院通訊院士

А. Д. 彼得洛夫校訂

化學科學博士 Я. Т. 埃杜斯緒論

金道森譯

科學出版社

1959

2504/12
Д. Н. АНДРЕЕВ

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН СССР

1953

內 容 提 要

利用電能來進行有機合成，過去僅限於一般電熱過程和少數電解反應，在放電中的有機合成是一門新的、具有廣闊前途的科學。

本書按有機化合物的類別，系統地敘述放電中有機合成的過程，原料物質的組成、結構、放電類型、參量、條件等對於化學反應的影響及對未來的瞻望。作者提出自己的見解並對一些資料作了必要的批判。對於已經工業化和將來可能工業化的過程尤其作了較詳細的分析。

放 電 中 的 有 機 合 成

Д. Н. 安得列夫著

金 道 森 譯

*

科學出版社出版 (北京朝陽門大街117號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

中華書局上海印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1959年4月第一版

1959年4月第一次印刷

(滬) 0001-8,050

書號: 1655 字數: 231,000

開本: 850×1168 1/32

印張: 9 1/16

定價: (10) 1.50 元

前 言

利用電能來合成有機化合物，直到最近以前還僅限於一般的電熱過程，少數電解反應（例如由羧酸製備烴類）和在電解條件下進行的氧化-還原過程。放電法至今沒有在有機合成中得到充分廣闊的應用。

有機化合物的放電合成法應該屬於先進的新方法之列。

近年來以半工廠和工廠的規模，掌握了一系列放電中合成的新過程，證明這種方法不僅開始引起化學研究者的注意，而且也引起了化學工業工作者的注意。

在編寫本書時作者向自己提出了以下兩個任務：(1)收集散見在許多刊物上的文獻資料，將它們系統化，按有機化合物的類別和化學反應的類型加以分類；(2)用各種實例表明利用放電法來合成有機化合物的廣泛可能性。同時在可能的情況，指出原始化合物的組成和結構，以及放電的類型和狀況對於有機化合物化學變化的性質之影響。

鑑於氣體電化學僅僅開始萌芽，在放電作用下反應進行的特點還遠沒有完全清楚，在本書的基本材料之前加了一篇緒論：“放電化學作用的基本過程和原理”，這是化學科學博士 Я. Т. 埃杜斯應作者的請求而寫的，還有在第一章中也簡短地敘述了放電的類型，以及各種因素和參量對於放電中化學反應的影響。

至於審閱手稿和在編寫時寶貴的指示和關心，作者謹向 Н. И. 科波捷夫教授，化學科學博士 Я. Т. 埃杜斯，和技術科學副博士 惹日寧表示深切的謝意。本書初次嘗試闡述放電中的有機合成，難免有一些缺點，作者將以感謝的心情接受所有的意見。

Л. 安得列夫

序

利用放電來實現化學反應的想法，早在十八世紀便已經萌芽了。當時進行過在電火花中氧化空氣中氮的首次實驗。不過放電中化學反應的研究還是在 1802 年 B. B. 彼得洛夫記述弧光放電以後才變為可能。研究在不同壓力下的放電現象，B. B. 彼得洛夫得到了各種類型的放電，並加以描述，因而就奠定了氣體放電物理學的基礎。與此同時他又研究過電流對各種有機化合物（酒精、橄欖油等）的作用，並且確定在液體中發生火花放電，引起有機化合物的分解和電極金屬的氧化。爲了有機化合物的合成或分解而利用放電的系統研究到十九世紀後半期，在建立了獲得足夠强有力的電源以後，方才開始。

爲了技術的目的而應用放電的最初成功之範例，就是臭氧的製備和後來被稱爲高電壓處理的。在放電中稠化油類的過程之創製和實現，也是屬於上世紀末和本世紀之初的。

不過到本世紀二十及三十年代這一領域才獲得最廣闊範圍的研究。關於有機化合物在放電中所進行的化學過程的研究，以及放電有機合成實際應用領域的擴展，蘇聯研究者們用自己的工作做出了很大的貢獻。如 A. A. 巴朗丁，H. П. 波日柯，C. C. 華西列夫，H. П. 米爾諾夫，E. H. 愛列明，H. И. 柯波捷夫，Д. К. 柯勒謝夫，F. M. 羅森柯夫，A. Д. 彼得洛夫，H. Д. 普雅尼詩尼柯夫，A. П. 羅特曼，Э. 埃杜斯，Д. H. 安得列夫等等，證明了這種新的有機化合物合成法有廣大前途。

自上面提到過的最初兩個工藝過程實現以後，一系列基於利用放電的新過程已經以半工廠或工廠規模實現了。

可以舉出從甲烷合成乙炔、丁二炔和它們的同系物，由氣態和液態烴（石油餾分和殘油）電裂化得到各種炔屬烴，動植物油脂的

加氫和去氫（特別是製高品質的膜狀物質），製氫氰酸和硝酸、碳黑、氫氣、過氧化氫等等作為例子。

所舉的這些例子表明放電合成法很有前途，可以預料在不久的將來在化學工藝中它將得到比現在更廣泛的應用。

許多研究者積累下來的大量實際材料證明，每一種有機物質在放電作用下的行為不僅取決於它的組成和它所屬有機化合物的類別，而且也依賴於結構的特性。

此處特別鮮明地顯示出了 A. M. 布特列洛夫所確定的結構理論的基本規律：“複雜分子的化學性質取決於元素組成部分的性質、數量和化學結構”¹⁾。

結構的影響在比較同分異構物的行為時特別表現出來。本書引證了一些異構的烴類、酸類和其它有機化合物在放電中或電子撞擊下分解的實驗數據，儘管為數不多，而且這方面還缺乏系統的研究，但也令人信服地證明，甚至碳骨架結構上很小的改變也能對異構體的穩定程度和分解特性發生很大影響。由此可以恰當地聯想，早在 1879 年 A. M. 布特列洛夫便已經寫道：“以同樣數量，含有同樣元素組成部分的物質之常有所不同，是因為在不同的情況下這些組成部分的原子間之運動關係分配得不同。這都是現今要求化學解釋的”。隨着作了幾行卓越的結論：“不言而喻，當我們將更接近地知悉化學能的性質，原子運動的天然屬性……，那時關於化學結構的知識就要衰落，正如以前一些化學理論衰落了一樣，但也和大多數這些理論類似，它之衰亡並不就是消失，而是以改變的形式進入更廣泛的新觀點之中”²⁾。

A. M. 布特列洛夫這些預見性的主張完全是正確的。他的學生和後繼者所發展了的結構理論被新的概念和理解充實了：如關於原子間的相互影響（A. M. 布特列洛夫的學生——B. B. 馬爾柯夫尼可夫所發展的），關於原子的空間排列、鍵的類型、鍵能、原子

1) A. M. 布特列洛夫，選集。蘇聯科學院出版社，1951，第 72 頁。

2) 同書，第 431—432 頁。

間距離以及發源於我們現代關於原子結構知識的其它一些概念。

各種有機化合物電離勢的測定顯示在分子結構與對電子碰撞的穩定度之間存在緊密的聯系或依賴關係，如大家所知，電子碰撞在放電中所進行的基本過程中是起着特別重要作用的。

電離勢與分子的結構有關，特別是從異構烴的例子中觀察到，這些烴含有同樣數目同樣類型的共價鍵 $C-C$ 和 $C-H$ ，但是具有不同的電離勢。所觀察到的各個異構體電離勢的差別，應當歸因於這些烴分子中所含的各個同類型的鍵之不等值性。這種不等值性，例如 $C-C$ 鍵的，決定於這個鍵的能量，因為連接在兩個碳原子上的基的結構可能有顯著改變。總之，這都歸於原子互相間的影響——無論彼此相連接的或者不直接連接的。這樣，整個結構理論，或者特別是馬爾柯夫尼可夫的基本規律使我們能夠理解、說明和在許多情況下預見各種有機化合物在放電中的行為。

在解釋放電中進行的化學過程時，光譜研究法有很大幫助。運用這種方法使我們有可能確定許多不安定粒子的性質與組成，它們是作為中間化合物而形成，並且參加放電所引起的基本過程的。在許多情況下，這就使我們能夠對所考察過程的化學機構形成相當顯明的概念。

確定放電所引起的化學反應的機構遠不是容易的任務。放電作用缺乏選擇性，使得在放電區，有時在放電區以外（後者常有有機物以大速度通過放電區時發生），形成許多各種活性粒子——自由原子、自由基、離子、激發的原子或分子等等，都具有巨大的能量貯存。這些粒子的高度反應能力造成了並行地進行多種化學過程的可能，通常這就使得在最後得到各種各樣產品的複雜混和物。

如果首先形成的有機化合物沒有及時離開放電的作用圈，那末它們也將遭到各種轉化，生成二步產物，使終產物的組成更加複雜化。

各種形式的弧光放電，以及輝光放電、無電極放電和某些其它放電作用下所進行的化學過程有特別大的複雜性，在這些放電區

能够發生達數千度的高溫。在這些類型的放電中，除了“電的”活化以外，熱的和光化學的活化也起着顯著的作用。準確的查明所考察的化學轉變究竟恰好是受了那一種影響，常常是十分困難的。

放電的獨特點是在許多類型或形式的放電區中可能形成一種電子的“溫度”(或電子溫度)，它相當於一萬度。而這時中性氣體的溫度可能還很接近室溫。這種情形使我們能够應用普通玻璃或金屬儀器，藉放電來容易地實現許多吸熱過程。

本書中所引述的實驗資料證明，放電中的合成法適用於製取極其多種多樣的有機化合物和實現各種化學反應，其中包括從元素直接合成各種化合物。

放電中的化學反應是一個比較新穎而研究得不多的領域，這個領域完全不應歸於電化學或催化作用，或熱分解過程，最好應歸於自由基化學，而這一門學科正期待全面的研究與應用。

目 錄

前言	iv
序	v
放電化學作用的基本過程和原理..... Я. Т. Эйдус	1
關於基本過程的一般概念	1
帶電粒子和激發粒子的形成方式	1
帶電粒子的消失	9
電子氣和離子氣的溫度	12
在氣體放電中自由原子和自由基的形成	13
放電化學作用的學說	21
參考文獻	30
第一章 放電的類型、放電參量及動力學和熱力學因素對	
於放電中所進行的化學過程的影響	38
放電的類型	38
放電參量對放電中化學過程的影響	44
動力學和熱力學因素對放電中化學過程的影響	46
參考文獻	49
第二章 烴類的裂化	52
I. 氣相及蒸氣相中烴類的裂化	52
飽和烴	52
不飽和烴	63
芳香烴	68
氫化芳香烴	72
在氣相及蒸氣相中藉烴的裂化以製取乙炔	73
結論	77
II. 液相中烴類的裂化	81
由液態烴的裂化製取乙炔	81
結論	88

參考文獻	90
第三章 烴類的聚合	93
I. 氣相及蒸氣相中烴的聚合	93
飽和烴	93
不飽和烴	102
芳香烴	121
二元混和物	124
由甲烷合成乙炔	129
結論	159
II. 在液相中烴類的聚合	160
單個烴的聚合	166
工業烴混和物的聚合	171
植物油和各種含氧化化合物的聚合	179
結論	183
參考文獻	185
第四章 加氫和去氫反應	192
烴類的加氫-去氫	192
酸類的加氫和去氫	197
催化劑存在下的加氫	197
原子氫的反應	199
結論	201
參考文獻	202
第五章 含氧化化合物的合成與各種轉化	204
基於 CO 與 CO ₂ 的合成	204
CO 與 CO ₂ 參加下的合成	206
含氧化化合物的各種反應	214
有機化合物的氧化	222
有機化合物與原子和自由基的相互作用	226
結論	230
參考文獻	231
第六章 含氮化合物的合成和各種轉化	237

羧酸的合成.....	237
胺、腈及其它化合物的合成	246
含氮化合物的聚合.....	250
含氮化合物的各種反應.....	251
結論.....	252
參考文獻.....	253
第七章 含鹵化合物的反應.....	256
有機氯或氟化合物的反應.....	256
有機化合物與鹵化氫的相互作用.....	260
H或O原子與含鹵化合物的反應.....	261
鹵原子對有機化合物的作用.....	261
結論.....	262
參考文獻.....	263
第八章 其它各種合成與分解反應.....	264
有機硫化合物.....	264
有機汞化合物.....	266
有機鉛化合物.....	266
有機磷化合物.....	266
由元素合成烴類.....	266
結論.....	269
參考文獻.....	269
結束語.....	271
題目索引.....	273

放電化學作用的基本過程和原理

放電中進行的化學反應直接與放電本身所引起或同時發生的一些物理現象有關。因此這些現象，尤其是在放電管中進行的一些基本過程，對於研究化學過程和闡明放電化學作用的機構是很有興趣的。

關於基本過程的一般概念

無論沒有空氣的空間、氣體或物質的蒸氣，在正常條件下都不是電導體。一個接着不是很強電動勢的電源的電路，如果其中有氣體間隙，就會斷路。但是有一系列的因素（如熱輻射、光綫、特別是紫外綫、X射綫、放射綫、宇宙綫、大的電位差）能在氣體中引起傳導電流的能力，換言之，就是發生放電的能力，依據條件的不同，採取火花、不間斷的火焰、弧光、電暈、火炬和其它種種放電的形式。與第一類（金屬的）導體不同，在金屬中電的輸送者是沿導體自由移動的電子，而且也不同於電解質的溶液，在溶液裏這種作用是由分子離解所產生的陽離子和陰離子來實現的。在氣體放電中則遇到三種帶電荷的粒子：電子、陽離子（原子的或分子的）和陰離子（原子的或分子的）。這些粒子以特殊的方式形成，與電解質溶液中的離子不同。除了帶電荷的粒子以外，在導電的氣體中還有其它不同於正常的粒子——這就是以各種方式激發了的分子和原子。

帶電粒子和激發粒子的形成方式

氣態分子（或原子）的電離和激發

電子和陽離子能够由氣體分子（或原子）的電離而形成，即一

個或幾個電子從分子(或原子)脫離下來的過程。這時一方面形成自由電子,另一方面形成陽離子,也就是去掉電子以後,分子(或原子)帶正電荷的剩餘部分。如果電離時不是一個而是更多的電子脫離下來,我們就獲得多次電離^[1]的情況。這種電離與電解質分子的電離不同,它不自動進行而需要消耗能量。當多次電離時,分離第一個電子所需要的電離功(最低電離勢)比分離隨後的電子所需要的(較高的電離勢)小些^[2]。不過如果分子得到足夠大的能量,那末還是能夠去掉需要較大電離能的電子。

電離功越小,元素的正電性越大,也就是在門捷列夫的元素週期表中它的位置越往左,和在族中越往下(最小——鹼金屬,最大——惰性氣體)。電離功大約變動於4—25 電子伏(ev)之間:因為電子的電荷 = 1.59×10^{-20} 庫倫 = 1.59×10^{-20} CGSM = 4.77×10^{-30} CGSE, 故在電場中電位差為1伏的兩點之間轉移一個電子電荷的能量 = 1伏 $\times$ 1電子 = 1伏 $\times$ 1.59×10^{-20} 庫倫 = $= 1.59 \times 10^{-20}$ 焦耳 = $1.59 \times 10^{-20} \times 10^7$ 爾格 = 1.59×10^{-12} 爾格 = 3.79×10^{-20} 卡;由此 1 爾格 = $\frac{1 \text{ 電子伏}}{1.59 \times 10^{-12}} = 6.3 \times 10^{11}$ 電

子伏; 1 電子伏-克分子 = $3.79 \times 10^{-20} \times 6.06 \times 10^{23}$ 卡 = 22967 卡 = 22.96 千卡。

有許多能引起分子(或原子)電離的作用劑——電離劑。電離能可以在與其他粒子或與電子、離子碰撞時傳遞,或者是以輻射能的形式(光子的吸收和散射)傳遞。

由於電子碰撞的氣體電離^[3] 在所有氣體放電中起着很大作用。爲了要在碰撞氣體粒子時能夠使它電離,電子應當具有等於或大於電離功的動能,電離功也就是把一個電子從它無盡的軌道中打下來的功。這種情形可以由碰撞定律(球狀模型)得出,後者是在能量不減和衝量不減定律的基礎上引伸出來的^[4]。如果離子的動能等於(或大於)電離功的兩倍,它在碰撞時也能夠引起電離。

像陰極射綫(速度為 $0.6 \times 2 \times 10^{10}$ 厘米/秒,或動能等於

10^4 — 10^5 電子伏), 或放射性物質的乙種射綫 (速度 2.5×10^{10} 厘米/秒, 動能 10^5 — 10^6 電子伏) 等都能够產生電離。具有足夠能量的電子可以由慢電子在電場中加速而得到, 或是在電離時吸收了這種輻射能的量子, 它的能量 $h\nu$ 超過電離功而且還足夠把必需的速度給予所形成的自由電子。

輻射能傳遞給粒子可以由康普登氏光子散射的方式發生^[5]。這時光子的波長增加, 而且粒子的質量愈小和散射前後光子方向之間的角度愈大, 則波長增加愈多。由光子傳遞給粒子的能量隨輻射頻率而增加, 如果粒子是電子時, 它可以獲得達 10^5 電子伏的動能, 而在宇宙綫的情況時則可達 10^8 電子伏。

由所列舉的方式之一得到的電子, 在通過氣體時與其中分子相碰撞, 使它們電離。每一個引起電離的電子, 在它單位長度的路程中所形成的離子對的數目稱為相對電離。其中也包括被二次、三次電子等所電離而形成的離子, 因為能量的來源還是最初那個電子的能量。當在同樣氣體中, 電子的能量相等時, 相對電離與氣體的密度成正比。對於不同的氣體, 當較大的電子能量時 (電子動能大於電離功), 相對電離正比於原子的電子密度, 即單位容積原子中電子的數目。

必須指出, 當快速電子與原子中的電子碰撞時, 發生碰撞電子把動能完全轉讓給被碰撞電子。可以由彈性碰撞定律得出這一結論^[4], 在這種碰撞時如果兩個粒子的質量相等, 則在互撞以後碰撞粒子的速度等於零, 而被碰撞的粒子在互撞後的速度, 等於剛碰撞前碰撞粒子的速度。在引起電離的電子的動能大大超過電離功的情形, 原子中的電子可以看作是被碰撞粒子, 但不能是整個原子 (或分子)。由此可以知道, 引起電離的電子失去其全部速度而陷在原子裏, 但由電離得出的電子獲得前一個電子全部能量。由於各個電子之間無論電荷或質量都沒有區別, 所以實際結果就好像

1) 在彈性碰撞時全部轉讓的能量實際都變為動能, 在非彈性碰撞時部分轉讓的能量耗費在內功上 (電離或激發的功)。

快速電子沒有阻礙似的穿過原子一樣。

相對電離取決於引起電離的電子的初始能量。當能量從等於電離功之最小值起至大約 50 電子伏時止，相對電離與電子能量和電離功之差成正比。以後，經過一個最大值，相對電離又隨電子能量的增加而下降。在電離電子的單位路程上，引起電離的碰撞數對總碰撞數的比值稱為碰撞時電離的或然率。每 1 厘米上的全部碰撞數是電子自由路程的倒數。因此電離或然率等於相對電離與電子的自由路程的乘積。由於後者難於測定，它被當作等於與氣體分子相較極其微小的、氣態粒子的自由路程。從動力學說得出，類此的粒子其自由路程長度只有氣體分子的 $\frac{1}{4\sqrt{2}}$ 。

電離或然率與氣體的密度無關。電離和激發或然率的測定與其它基本過程的測定一樣也具有重要的意義。對於在非彈性碰撞時所進行的過程，存在着客觀評價的實驗方法。或然率常常用“過程的有效橫斷面”來表示^[6]。重要性不減於此的是電離函數和激發函數的測定，就是，電離或激發或然率對於碰撞電子的速度的關係。這些問題的研究，無論是被電子碰撞時的電離^[7-9]，或者是激發^[10-21]方面，都是許多工作者所致力的目標。

由於陽離子碰撞的氣體電離——作為快速陽離子的例，可以舉出孔道射綫或陽極射綫，如速度為約 10^7 厘米/秒的質子（氫核），或舉放射性物質的甲種射綫，即速度約 10^9 厘米/秒的氦原子核（帶兩個電荷的）。離子射綫與電子的不同，不能由光子被分子吸收的方式產生，因為離子的質量比較大，光量子的能量不足以使離子得到大的速度。如果離子具有像電子在最小電離勢作用下所獲得的同樣速度，則離子^[22]是很好的電離劑。這相當於幾萬電子伏的陽離子的動能。在較小的速度時離子沒有電離劑的作用。在這種條件下，離子的勢能突出到首要地位，它能够由轉移電荷的過程引起電離，從粒子扯下電子而本身變為中性粒子。由於離子碰撞的電離或然率也被一系列著者研究過^[23]。

由於光子的氣體電離(光化電離)發生在輻射落到氣體體積上,光量子被氣體粒子吸收的時候。不過只有光子的能量($h\nu$)等於或大於電離功時,電離才有可能。按照這種關係紫外綫應當能引起電離勢小於6電子伏的分子的電離(例如鹼金屬的蒸氣)。這樣的頻率不能發生二次電離,因為光子的能量不足以使首先形成的電子(光電子)獲得引起電離的能力之電離功。在這種情況下光子的散射也不能供給足夠的能量來使之電離。在X射綫的情況時則可以認為所有電離都由光電子產生,因為它們具有很大能量。在這種情況下光子的散射也在其電離過程中起着很大作用。光化電離的或然率與輻射的密度成正比。對於能量等於電離功的光子,此或然率為最大,然後隨着能量(頻率)的增長而迅速減小。因為當量子被吸收時才發生光化電離,所以氣體對於輻射的吸收係數起着很重要的作用,吸收係數是取決於被吸收光的波長,氣體的種類和密度等的特性數值。對於波長很短($0.1-10\text{\AA}$)的輻射,吸收係數與波長的立方成正比,而對於同一波長它隨吸收元素的原子序數(門捷列夫週期系統中的)增加而增加。已經知道有這種情況:即當吸收了頻率小於與電離功相等的能量之輻射時,也發生了光化電離。

電子激發與累積電離(逐步電離) 當吸收能量小於電離功的量子時,粒子不能被電離,但這時能發生電子向較遠軌道的轉移,即發生粒子的電子激發^[21]。如果粒子具有一種相當於光子能量的電子級位,而又不表徵介穩狀態,就發生光子的吸收(參考第6頁)。

這種激發粒子可以再吸收第二個光子,或者與電子或其它帶電的和激發的粒子碰撞,然後,如果得到的補充能量等於電離功與激發功的差——就發生電離。這樣,電離的發生是由於接連兩次的碰撞或吸收,或一次碰撞和一次吸收的結果。顯然對於電離速度重要的是,激發分子的平均壽命要較長,以便在第二次作用以前不致自動放出輻射,或者是由於碰撞或將能量轉讓給其它粒子,因

失掉激發能而恢復到正常狀態。在逐步電離的情況下，較低的電子激發狀態是重要的。如果處在第一次激發狀態的粒子回復到正常狀態，電子由較高的轉移到較低的級位，同時放出輻射，那末輻射的光子可以被其它粒子吸收，使之激發。當這個粒子輻射時光子又被第三個粒子吸收，如此等等。這種輻射是能增高逐步電離或然率的諸因素之一，因為這一或然率依賴於激發粒子的濃度。

另一個提高逐步電離或然率的因素是，粒子由正常狀態到介穩的激發狀態的轉變，這是由於與其它粒子的非彈性碰撞發生的（不由於光子的吸收）。介穩狀態有較長壽命的特點，因為由它放出輻射自動地轉變到正常狀態，按量子學說的條件是不可能和不允許的。

為了從介穩狀態轉變到正常狀態，粒子必須與其它粒子發生碰撞，將自己的激發能讓給它。在介穩狀態的粒子，猶如一般的激發粒子，在吸收光子或經過碰撞時也能電離。當在粒子中存在介穩狀態時（汞蒸氣、惰性氣體、鹼金屬的蒸氣沒有介穩狀態），逐步電離的或然率由於分子在這個狀態時的壽命較長而增加。如果分子或原子在激發狀態，沒有被碰撞所擾動時，可在這種狀態保持約 10^{-8} 秒之譜的時間^[26]，那末在介穩狀態它們可以保持約 10^{-1} 秒之譜^[27]。在放電條件下介穩狀態的壽命是壓力和容器大小的函數，因為它決定於與其它分子或容器壁的碰撞。

由於第二類碰撞的氣體粒子的電離 作為第二類碰撞的例子^[28-31]（第二類碰撞是在碰撞時內部的勢能轉變為任何其它形式的能，第一類碰撞時則發生動能的利用，兩者區別在此）上面已經舉過在介穩狀態的粒子與其它粒子的互撞，後者被讓給激發能。如果激發的或電離的分子當撞擊其它分子時，讓給能量，將它電離，我們就看到第二類碰撞電離的情況。當碰撞時被轉讓的能量等於這個粒子的電離功時，就發生粒子的最大電離或然率。

在前面已經討論過的由於陽離子碰撞的電離乃是第二類碰撞電離的另一例子，當慢離子 A^+ 從中性粒子 B^0 奪取電子時，這正