

F. S. 德 因 顿

链式反应导论

科学出版社

F. S. Dainton
CHAIN REACTIONS (AN INTRODUCTION)

Methuen & Co.

1956

內 容 簡 介

本书是继苏联謝苗諾夫院士关于鏈式反应的名著(1935 年版)之后的一本专著,其内容特别着重 1936—1956 年期间有关鏈式反应研究的理論闡述和方法介紹。首先簡練地敘述了一般均相反应的动力学理論,繼而介紹鏈式反应的区別特征和实验方法,然后討論各个別步驟的化学本性以及較完整的数学处理,最后就許多实例总结了自动爆炸反应和无支鏈反应的主要規律。每一章之末都列出了丰富的参考文献,尤多原始資料,利于查閱。

鏈 式 反 应 导 論

[英] F. S. 德因頓著

吳 中 枢 譯

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝陽門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1964 年 11 月第 一 版 开本: 850 × 1168 1/32

1964 年 11 月第一次印刷 印张: 5 1/8

印数: 0001—5,600 字数: 129,000

统一书号: 13031 · 2007

本社书号: 3085 · 13—3

定价: [科七] 0.90 元

原 序

1913 年，在德国物理化学杂志 (*Zeitschrift für Physikalische Chemie*) 里出现了 Bodenstein 的经典性论文，其中首先提出反应可能是通过一连串辅助反应来进行的概念。从那时起，这一科目有了迅速发展，到今天已成为反应动力学的固定分支了。尽管如此，尽管以链式历程进行的化学反应很广泛，但专属于此科目的书籍却只一本。Семёнов 的这本极有用的书是远在 1935 年出版的，好几年来已感到需要有一本以英文写出而简短些的书，其中应该着重于基础原理，而不是着重在当前流行的为说明个别反应详细性质的假想反应程式，并要包括近二十年来的若干重要进展。本书就是企图填此缺陷，而且为对动力学一般原理已经有些知识的大学生或研究生提供这一科目的入门。

著者希望这本书将不仅适合这个目的，而且还能鼓励人们进一步去阅读在这一令人向往的学术领域中迅速发展着的原始文献。由于种种原因，仅对少数几个反应作了这样的讨论（在最后两章中），它们之所以被选用，不过在于说明较早期间苦心孤诣所推敲出的那些原理和方法而已。因此，对这些反应的解释是远远不够全面，并且也没包括所有新近的发现。相反地，我们认为更好的办法还是在参考书目中包括些综论性质的文献，这些文献描述了很多新近的工作，而且它们也是进一步研究的适当起点。

写这样一本简练的书，要包括对很多材料的压缩和适当选择，而没有欠确切或乖误的叙述和不妥贴的表达等等疏失，那是不可能的。由于朋友们不时惠阅部分手稿，使著者免除了不少原来的遗漏和累赘。他们是 P. G. Ashmore, E. Collinson, J. A. Davies, K. O. Kutschke, P. P. Manning 及 A. F. Trotman-Dickenson 诸博

士,著者于此謹致謝忱。至于书中无疑地还存在着很多缺点,則是与他們无关的。著者对自己的学生們在此一并致謝,因为在教学之中也从他們那里获益不少。

重要符号表

(以首次出現为序)

第一章

k	速度常数	$k_{\text{碰撞}}$	由碰撞理論計算的速度常数
$k_{\text{观察}}$	观察速度常数	E	由方程(1.5)定义的活化能
$k^{\circ}_{\text{观察}}$	Arrhenius 方程中的非指数項	P	由方程 (1.6) 定义的几率因子
E_A	观察得到的 Arrhenius 活化能	M	通常充当‘第三体’的任意物质
R	气体常数, 千卡·克分子 ⁻¹ ·度 ⁻¹	R	反应物分子
T	绝对温度	A	活化反应物分子
$\alpha, \beta, \dots$	对于反应物 A, B, ... 的反应級数, $n = \sum (\alpha + \beta + \dots)$	Pr	产物分子
$t_{1/2}$	发生 50% 化学反应的时间	s	‘平方項’的数目
a	最初浓度或起始浓度	E_c	‘經典’活化能=在绝对零度时过渡状态与反应物之間的位能差, 不計零点能
ΔE	內能增加	$z.p.e.$	‘零点’能或‘剩余’能 $= \frac{1}{2} \sum h\nu$
Z	碰撞率	h	Planck 常数, 尔格·秒
k	Boltzmann 常数, 尔格·度 ⁻¹	ν	振动频率, (秒 ⁻¹)
μ	折合质量, 克	$\dagger$	下标或上标, 标示过渡状态
σ	碰撞直径, 厘米	D	鍵的解离能
n	浓度, 分子数·立方厘米 ⁻¹	$E_{\text{計算}}, A_{\text{計算}}$	由方程 (1.13) 定义的活化能及頻率因子
m	质量	v	速度
c	平动(移动)的平均速度	F	配分函数

$\prod_{r=1}^r$	x_R 型的 r 項之积
K	传递系数
A	Helmholtz 自由能
S	熵
p_i	第 i 量子能級的簡并性
ϵ_i	第 i 量子能級的能级
I	轉动慣量, 克·厘米 ²
ρ	轉动对称因子

第 二 章

P_l	灼烧下限
P_u	灼烧上限
$S.R.$	慢反应
B	支化反应的活化能
π	第三或‘热’爆炸限
n (作下标)	在給定聚合物分子中的单体单位数

$O.P.$	渗透压
$\bar{M}$	数均分子量
c	浓度
η	粘度

第 三 章

q	反应热
m_j^*	含有 j 个单位单体并能进一步生长的聚合物鏈
m_1	单体
m_n	含 n 个单位单体的聚合物

第 四 章

k_p	增长反应的速率常数
t	在增长步驟中反应中心銷毀与其第二次再生成之

間的平均時間間隔

I, F, G, W . 由方程 (IV.5) 定义的速率和系数

τ 一个鏈的引发和終止之間的平均時間

$k.c.l.$ 动力学鏈长

k_t 相互終止反应或二次終止反应的速率常数

ϕ_1 初級反应的量子产率, 原始中心数·量子⁻¹

$I_{吸收}$ 光化吸收的强度, 量子·秒⁻¹·升⁻¹

γ 量子产率

D 扩散系数

第 五 章

n 反应中心的浓度

θ 反应鏈的引发速率

f 綫型支化系数 = $f_0 e^{-\frac{B}{RT}}$

F 二次支化系数

g 均相綫性終止系数

δ 均相二次終止系数

x 空間坐标

d 圓筒形或球形反应器的直径

$\bar{n}$ 鏈中心的体积平均浓度

α 平均热速度

λ 鏈中心的平均自由程

$\bar{z}$ 增长步驟間的平均碰撞数

$\bar{\Delta}$ 平均位移

$l.P.$ 仅仅由于鏈的时间发展的誘导期

ϕ	淨綫型支化因子
ϕ'	淨二次支化因子
Γ	近似的器壁終止速率式中的常数
$\bar{R}$	間斷照射下的平均速率
Pr_1, Pr_d	分別在 t_1 和 t_d 時間內所形成的產物量
t_1	照射期
t_d	黑暗期
R_0	無扇片時即連續光照時的速率
n_1	光照期末的鏈中心濃度
n_d	黑暗期末的鏈中心濃度

x	方程 $R_0 \alpha / \tau_{\text{吸收}}$ 中的指數
b	$= t_1 / \tau_d = t_1 (\theta \delta)^{1/2}$
f	$= (t_1 + t_d) / t_1$

第 七 章

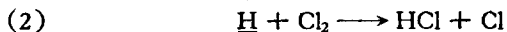
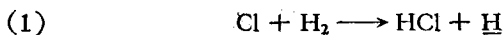
d	下標，標示消除增長反應 (depropagation)；例如 k_d = 消除增長反應的速率常數
T_c	最高溫度
r_α, r_β	單體反應性之比，分別等於 $k_{\alpha\alpha} / k_{\alpha\beta}$ 和 $k_{\beta\beta} / k_{\beta\alpha}$

目 录

原序.....	v
重要符号表.....	vii
緒言.....	1
第一章 不包含鏈的均相反应.....	3
第二章 区别特征和特殊实验方法.....	22
第三章 个别步骤的化学本质.....	41
第四章 鏈式反应的数学处理.....	65
A. 引言和定态原理及其简单应用.....	65
第五章 鏈式反应的数学处理.....	70
B. 非稳态情况的一般数学处理.....	70
第六章 自发爆炸反应.....	96
第七章 加成聚合——作为无支化鏈式反应之一例.....	120
内容索引.....	151

緒 言

当化学反应以鏈式历程进行时,大部分反应物連同叫做鏈中心的某些中間物一起,由所謂增长反应而变成产物。增长反应的主要特色是已破坏了的鏈中心被一新的鏈中心所替代。新的鏈中心,在化学上可能不同于原来的鏈中心,按定义,它能参加于另一增长反应,或一系列的增长反应,而在这一系列增长反应过程中第一类型的鏈中心再生。这种行为的一个简单例子,是氯化氫气体的光化合成作用中的两个增长反应[下面的(1)和(2)]。



在这一反应中,鏈中心是氯原子和氫原子¹⁾。鏈中心进入反应(即由鏈中心再生的以及反应物轉变为产物的那些反应)的能力使增长反应能重复許多次,而在有利条件下,从反应混合物产生的或引进該混合物的一个原始中心,可以形成成千个产物分子。这样的反应程序就叫做反应鏈。偶尔,鏈中心在特别有利的情况下和反应物遭遇,这时不是仅产生一个新中心,而是可以产生两个或更多的新中心,其中每一个都能增长反应鏈。这样的反应叫做支化反应,它将使鏈繁衍、使鏈中心数目增加以及使总反应加速。与增长和支化反应作用相反的是鏈的終止过程,其中的鏈中心被轉化为不能再使鏈增长的物类。鏈中心的这种移除可以是多相地也可以是均相地发生,并且可涉及一个或两个鏈中心。显然,除非有某种鏈中心形成的机理是与那些增长及支化反应无关,即便当条件对鏈的增长和支化为有利的时候,体系中也不会存在有鏈,因而也不发生反应。产生最初的反应鏈中心的那些反应叫做引发反应,我們

1) 本书中除加成聚合而外,所有化学反应中的鏈中心都在化学符号下画綫。

将会見到，它們的性質可以是多种多样的。有一个很方便的分類法是把引发反应称作初級过程或初級反应，而把繼起的增長、支化和終止等反应称为次級过程。

引发、增長、支化以及終止等特征性的部分过程的交替作用，決定鏈式反应的全部动力学行为。因此这些組成反应的鉴定以及它們的速度常数的測定，具有首要的意义，而且也是这一領域中大多数研究工作的主要目的。本书內材料陈述的次序在很大程度上是由这些事实所决定的。由于个别的鏈步驟常常是简单的均相单分子、双分子或叁分子过程，因此有必要簡略地評述一下可在气相或液相体系里进行的簡單均相反应的动力学。鏈式反应常显示非鏈式反应所沒有的那些动力学性質，我們紧接着就討論这些差別，因為它們可以被用作識別鏈式历程的實驗准則。这些特点常常要求新穎的實驗研究方法，因此随后我們將略述一些實驗方法。最长的一章是討論可能参加鏈式反应的各种类型化学反应的化学本性，同时概述一下这些組成步驟以不同方式結合的动力学結果。最后稍予詳尽地討論一下几个重要的反应組以便說明實驗和理論方法的应用。这种次序并非历史的順序，这用不着辯解，因为历史的方法不一定就是有最大教导意义的方法，并且在鏈式反应領域內，由 Hinshelwood 及 Семёнов 及其同事于二十年前完成的理論工作典范已对讀者提供了知識的框架，它將使他們能正确地安置这一时期前后所发表的大量动力学数据。很清楚，凡从事这一課題的任何工作者將因这两人的成就而得到很大的教益。

第一章

不包含鏈的均相反应

很多化学反应的观察速率常常可以用这样的式子来表示:

$$\text{速率} = k_{\text{观察}}^{\circ} \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \quad (\text{I.1})$$

其中 $\alpha, \beta, \dots$ 是对试剂 A, B, $\dots$ 而言的反应级数。个别级数是些小整数,而其和 $\Sigma (\alpha + \beta + \dots) = n$ 便作为该反应的总级数。

$$k_{\text{观察}}^{\circ} \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} = k_{\text{观察}}$$

这个量叫做速度常数或比速率常数。当 $k_{\text{观察}}^{\circ}$ 在所研究的温度范围内为常数时,则该反应服从于速率随温度而变化的 Arrhenius 定律。 E_A 是 Arrhenius 活化能,当气体常数 R 用卡·克分子 $^{-1}$ ·度 $^{-1}$ 表示而 T 为绝对温度时, E_A 的单位是卡·克分子 $^{-1}$ 。

级数 (这是由实验测定的量) 和分子数两者的区分是很重要的。按其‘活化络合物’分别由一个、两个或三个反应物分子构成,则反应分别称为单分子、双分子或叁分子反应。‘活化络合物’这名称的确切含义将于后面提到;现在只要用下述定义就够了:即把它定义为由适当数目反应物分子形成的不稳定实体,含有超额的能量 $\Delta E^{\ddagger}$ (见后)并且不用再获取能量就能变为产物。虽然总级数和分子数常常相同,例如双分子的二级反应



但这并非一概如此。有很多单分子过程在某些条件下,就是二级反应。一般说来,对于简单均相反应,其总级数可以超过但从来不会少于其分子数。

对每个不同温度,采用几个不同的反应物最初浓度,测量反应物浓度随时间的变化,就得到了级数 $k_{\text{观察}}^0$ 与 E_A 的数值。用来测定试剂浓度的瞬时数值的实验方法是多种多样的,常常是溶液反应用滴定法,气体反应用测压法和气体分析测量法,而更方便的是测定与组成有关的反应混合物的物理性质(例如热导率、光密度、粘度、体积等等)。在快速的反应中则可采用流动法。这些方法的细节可参考文献 1 与 2。数据的分析用三个主要方法进行。

(1) 半衰期法,在这个方法中把反应物浓度发生 50% 变化所需时间($t_{\frac{1}{2}}$)的倒数对最初浓度作图。当所有反应物最初浓度(a)都相同而化学计算法又合适时,则 $t_{\frac{1}{2}}$ 与 a^{n-1} 成反比,因此就可以求出 n 和 $k_{\text{观察}}$ 的值。

(2) 反应物浓度对时间的曲线在反应的最初阶段,常常是一次的。在这种情况下,这些曲线过原点处的切线可以准确地测定。从这些曲线的最初斜率等于 ka^n 这个关系就可计算出 n 和 k 。

(3) 第三个主要方法是把最初的和瞬时的试剂浓度的一个适当函数对时间作图。事实上在这种图线作出之前,反应级数往往是已知的,不过这个方法消除了常常在方法(1)和(2)中所遇到的关于开始反应的正确时间的不可靠性。

将 $\log_{10} k_{\text{观察}}$ 对 T^{-1} 作图应当给出斜率 $= -E_A/2.303R$ 的一条直线。不过,对于相当数目的反应而言,简单的 Arrhenius 定律,即 $k_{\text{观察}}^0$ 与温度无关,并不成立;也有少数情况它们的 $\log_{10} k_{\text{观察}}$ 对 T^{-1} 曲线既非一次的,也没有负的斜率。在某些情况这种反常行为的解释是简单的,就是:一些反应物通过热量的放出而形成中间化合物,而这个化合物实际上也是一个试剂又与另一试剂化合成为活化络合物。用观察速率除以(反应物浓度) n 得出的 $k_{\text{观察}}$ 因此

将正比于 $e^{\frac{-E_A - \Delta E}{RT}}$, 其中 $-\Delta E$ 是该中间化合物生成反应的放热量,而 E_A 则为这个中间物与另一试剂生成观察到的产物这一反应的 Arrhenius 活化能。在具反常行为的一些叁分子反应中,三个分子中有两个是相同的、顺磁的,并且知道它们形成二聚体^[3](在

$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 这一反应中所有三个分子都是順磁的), 这或許不是沒有意义的。

碰撞理論. 在一切双分子反应中, 反应速率不能超过組成活化絡合物的分子的碰撞率. 从简单碰撞理論得到碰撞率 (Z) [碰撞数 $\cdot$ (立方厘米) $^{-1} \cdot$ 秒 $^{-1}$] 的下列数值:

(a) 在不相似分子 A 与 B 間

$${}_AZ_B = \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} {}_A\sigma_B^2 n_A n_B \quad (1.2)$$

式中 n_A 和 n_B 是每立方厘米中 A 分子和 B 分子的数目; μ 是以克为单位的折合质量, 其定义为 $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$; k 是 Boltzmann 常数 (尔格 $\cdot$ 度 $^{-1} \cdot$ 分子 $^{-1}$); ${}_A\sigma_B$ 是平均碰撞直径 $= (\sigma_A + \sigma_B)/2$ (厘米), σ_A 和 σ_B 乃是在气体 A 和气体 B 中由迁移現象研究所推导出的碰撞直径。

(b) 在同种分子 A 間

$${}_AZ_A = \left(\frac{16\pi kT}{m_A} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_A^2 n_A^2 \quad (1.3)$$

因为 A 分子的平均速度 $c_A = \left(\frac{8kT}{\pi m_A} \right)^{\frac{1}{2}}$, 故可以写成

$${}_AZ_A = \sqrt{2} \pi \sigma_A^2 c_A n_A^2 \quad (1.4)$$

利用方程式 (1.2) 和 (1.4) 計算的碰撞率通常远大于观察的反应速率, 这个事实連同关于这些反应一般服从 Arrhenius 定律 (当碰撞率与温度的平方根成正比时) 的观察結果, 得到的結論为, 只有碰撞分子对的能量至少要等于数值 E/N (N 是 Avogadro 数) 的那些碰撞才产生反应. 倘若只需要两个平方項¹⁾来規定这种能量的話,

則有效的碰撞分数是 $e^{\frac{-E}{RT}}$, 因此根据碰撞理論表現为二級动力学

1) 对于一种給定坐标, 位能和动能常能用变数的平方項来分別表示, 例如, 动能为 $\frac{1}{2} m v^2$ (m = 质量, v = 速度), 在力正比于位移的系統中位能为 $\frac{1}{2} f x^2$ (f = 力常数, x = 位移). 分子的总能量, 包括內能和外能, 常常是这种項的和, 而每一个这样的項就称为能 '平方項'. 这种項的数目与能的儲存方式的数目相对应。

的双分子反应的速度常数, $k_{\text{碰撞}}$, 就是

$$k_{\text{碰撞}} = Z_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (1.5)$$

式中 Z_0 是当反应物的浓度为 1 克分子·升⁻¹时的碰撞率. 在 27°C 时, 分子量 = 30 及碰撞直径 = 3 Å 的分子间的反应, 其 Z_0 值应为 1.4×10^{11} 克分子·升⁻¹·秒⁻¹. $k_{\text{观察}}^0$ 值 (升·克分子⁻¹·秒⁻¹) 的数量级常如此^[4], 但也有很多实例其理论值与实验值相差很远. 因此在实地应用中要引入一个几率因子 P , 其定义为

$$k_{\text{观察}} = P \cdot Z_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (1.6)$$

应用这个方程时必须记住 $E = E_A - \frac{1}{2} RT$ ¹⁾. 观察而得的值范围很广. 例如, 对于很多缔合反应象烯烃的二聚、Diels-Alder 反应、以及有机卤化物与叔胺或二硫化物形成季铵卤化物或硫卤化物等, $P \ll 1$. 碰撞理论的弱点是把观察到的 P 值在宽阔范围内予以统一处理, 这似乎是不可能的. 因而, 必须采用附加的假设, 例如碰撞过程需要满足特殊的构型或空间条件等, 但它们常限于个别反应, 也不容易适用于定量的处理.

溶液中的双分子反应则提出更多的问题. 为了应用碰撞理论, 必须假定一个溶液模型. 通常的假设是溶解了的试剂的行为正如它在同温同浓时的气相中会有行为一样. 这个观点的根据是某些反应在气相中和在某些所谓‘惰性’溶剂 (通常是些非极性液体, 象四氯化碳和环己烷) 中进行的速率相同. 前一节中提到的一些反应就属于此类. 另一方面, 也有若干反应, 在气相中和在溶液中, 它们的速度常数大不相同, 还有许多其他反应, 虽然不能在气相中加以研究, 但它们在溶剂中却以很不同的速率进行. 数据的分析表明 E 和 Z 二者可受到溶剂的影响, 把这些影响加以某

1) 从方程(1.1), $E_A = RT^2 d \ln k_{\text{观察}} / dT$, 又从方程(1.6), 因为 $Z_0 \propto \sqrt{T}$, 故

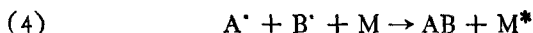
$$E = \frac{RT^2 d \ln k_{\text{观察}}}{dT} - \frac{1}{2} RT.$$

种分类也是可能的。一般說来，用过渡状态理論来考虑这些反应会更方便些更明了些。

真正的三級反应比較少有，而在碰撞理論基础上试图对这些反应加以满意的解释所遇到的第一个困难就是不易推导出一个满意的碰撞率公式。通常认为当第三个分子打击到可能将形成二元碰撞的一对分子时，才发生三元碰撞。因此三元碰撞率是碰撞对和单一分子間的二元碰撞率。要完成这个計算必須知道碰撞对的瞬时浓度，为此又得先知道两碰撞分子构成碰撞对所需的时间。一种粗糙的处理是令这个时间，等于碰撞对的两个分子非常接近，以致第三个分子不能在它們之間自由通过的那段期間；因此这段时间約略等于平均碰撞直径除以平均相对速度。一些更精密方法曾見叙述过(例如 Tolman)都得到大体上相同的答案，即在气体中三元和二元碰撞頻率之比約等于分子直径和平均自由程之比。在室温与大气压下很多气体的这种比值是 $\sim 10^{-3}$ ，于是就会得出結論：在这些条件下当真正的叁分子过程以可量度的速度发生时，活化能必定很小，所有已知諸例均和这个結論相符合。

最熟知的例子(凑巧也是鏈式反应中最重要的例子)可分为两组。第一組包括由两个氧化氮分子和一个第三者为双原子分子 H_2 , O_2 , Br_2 , 或 Cl_2 之間的反应。虽然所有这些反应在动力学上都为三級的，但基于碰撞分数(这些碰撞在任何給定温度都是有效的)的 E 值和 $E_A = RT^2 \cdot d(\ln k_{\text{碰撞}})/dT$ 的数值是有相当出入的。有些情形，例如反应 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ ，有实验証明其 E 和 E_A 的差异至少有一部分是由于該反应分为两步进行，第一步是由两个分子经过放热反应而形成一弱的中間化合物，第二步是这个化合物与第三者分子的反应。当这种机理起作用时， E 和 E_A 間的差异必定至少等于該中間物的生成热。在其他三級反应中，有中間化合物的証据是不充实的，因此不能用简单的碰撞理論来解释这种差异，虽然用过渡状态理論容易說明它。第二組叁分子反应是所謂‘第三体’反应，其中简单的基、离子或原子結合形成一个低原子数分子，例如 $2H \rightarrow H_2$, $H + OH \rightarrow H_2O$, $Br + Br \rightarrow Br_2$ 。这

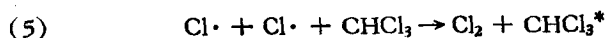
样的反应为某些鏈式过程提供終止反应,可总结为下列方程式:



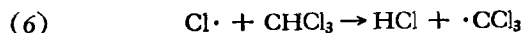
其中 A 和 B 是简单的鏈载体, M 是第三分子, 作为 AB 的生成能的部分或全部的接受者。假如在碰撞时 M 不存在, 则 AB 将要分解。分子 M 作为第三体的效率并非经常都是百分之百, 而是随 M 的化学本性而变化的, 有点类似于 M 抑制共振辐射的能力的变化一样。当这样的原子或基再化合反应发生于液体中时, 溶剂分子每每起第三体的作用, 并且因为在每一碰撞中不只一个第三体的存在, 可

以預期其化合速率将等于 $A Z_B \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$ 。所需要的任何可观的活化能的可能性很不相同¹⁾这个結論对大多数情形而言, 与真实情况不能相差很远。例如, Russell 和 Simons^[5] 曾发现有加入气体如 He, Ar, N₂, CO₂, (CH₂)₆, 而温度从 20 上升到 127°C 时, 气态碘原子再化合的 $k_{\text{观察}}$ 降低了約为 2 的一个因素。

除了供給无限的‘第三体’而外, 溶剂对叁分子反应的效应很难获得任何証据。这是由于已研究过的在气相和溶液中的仅有的叁分子反应中作为反应物的却是那些非常活泼的种类, 如卤素原子。在这样的情形, 这种反应性(它迫使需要一个第三体)也可以使原子与溶剂作用。例如, 氯仿要是介質, 則三元过程



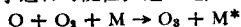
与



相比来看, 就可能是次要的。

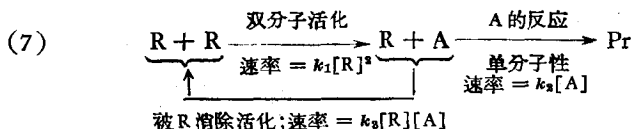
在許多鏈式反应中的引发步骤常被写作为单分子鍵分裂, 并在动力学上作一級反应来处理。可是, 所有的单分子反应并不一定是一級, 而可以是較高級。預料到这种現象是碰撞理論的早期

1) 一个反应既要求活化能又要求‘三碰撞’的可能性并没有被排除。确实, 有一个重要的例子, 它体现了这种可能性。这就是反应



对它來說 $E = 4.4$ 千卡。

功績之一，因此將略加陳述。



于是我們可以写出

并由此

速度常数 k_2 是一给定化合物活化和反应之間滯的倒数。有两个极端的浓度范围存在：一低浓度范围（此时 $k_2 \gg k_3[R]$ ，反应将有二級的特征并以速率 $= k_1[R]^2$ 来实现）和一高浓度范围（其中反应在性質上是一級并以速度 $= k_1 k_2[R]/k_3$ 来进行）。Hinshelwood 及其他学者曾发现过很多气体反应，它們也发生这样的級数随压力的改变。此外，分子愈复杂，其活化分子的生存期（ $= k_2^{-1}$ ）将愈