



链式反应

〔苏联〕 H.M.埃馬努埃尔著

科学普及出版社

鏈式反應

〔苏联〕H.M.埃馬努埃爾著

鍾建安譯

科学普及出版社

1957年·北京

本書提要

本書概括講述了各種鏈式化學反應的歷程、特性和原理，鏈式核反應的歷程和反應堆工作原理，較詳細地介紹了它們在科學和生產上的新應用，並指明了今後研究鏈式化學反應的方向和利用標記原子研究鏈式化學反應歷程的前途。

蘇聯的 Н.Н.謝明諾夫院士在研究鏈式化學反應上有卓越貢獻，因此於 1956 年榮獲諾貝爾獎金。本書結合問題的討論，介紹了他和其他蘇聯科學家的工作。書末還附有他的小傳。

總號：527

鏈式反應

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

原 著 者：Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

原 出 版 者：ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»

1957

譯 者：鍾 鏈 安

特約編輯：許 菊

出 版 者：科 學 普 及 出 版 社

(北京市西區門外黃家溝)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 091 號

發 行 者：新 華 書 店

印 刷 者：北 京 市 印 刷 一 廠

(北京市西區門外大街乙 1 號)

開 本：787 × 1032 毫

印 張：1 ½

1957 年 10 月第 1 版

字 數：29,000

1957 年 10 月第 1 次印刷

印 數：3,700

統一書號：15051·64

定 價：(9) 2 角

目 次

緒言.....	1
鏈式化學反應.....	4
控制鏈式化學反應的問題.....	15
鏈式核反應.....	30
鏈式化學反應和貫穿輻射的作用.....	36
標記原子在研究鏈式化學反應歷程上的應用.....	38
諾貝爾獎金獲得者H. H. 謝明諾夫院士小傳.....	43

緒 言

鏈式反应这四个字，現在世界上几乎凡是識字的人都知道。这四个字通常是指物理上和化学上那些自行發展的簇式过程。这就是說，使过程成簇式自行發展的原因，可能不很显著，但是結果却能引發急剧的变化。

鏈式反应这个概念得以普遍流傳，主要是由于鈾原子核和鈾原子核分裂作用过程的發現，这是沒有疑問的。这个作用过程使得实际利用巨量的原子核能资源成为可能，并因而奠定了原子能时代的开端。然而我們应当随时記住，还在更早以前，許多种化学反应的鏈式特性，就已經被化学家們發現了，充分研究了，并从理論上闡明了。

过程依靠变化系統本身的內在因素而發展的这种情况，在日常生活中，也找得到許多純粹在外表上类似的例子，这一点也是沒有疑問的。讀者不难記起，报刊上的一些文章和小說，也常用“鏈式反应”这个術語来形容社会生活或經濟生活中某一現象的迅速發展，例如一种輿論的迅速傳播，或对一种日用必需品的需求的急剧增長等等。这样一来，鏈式反应这个动听的詞彙很快地就获得了極其广泛的含义。它开始变成像是与物理和化学無關而独立存在的字眼，这就大大地助長了这一術語的傳播。然而十分明显，在化学和物理学上，对于鏈式反应是有严格的科学定义的，这个定义与报刊上那些單看問題表面而作的俏皮比拟是不能混为一談的。

鏈式反应是这样的化学过程和物理过程，在这种过程中，一种物質或几种物質的混合物中有某些活化粒子（活化中

心) 形成, 而且每个活化粒子又会引起一系列連續的(鏈鎖式的) 物質轉化。过程的这种發展历程所以可能, 是因为活化粒子与物質互相作用, 不仅形成反应产物, 而且还形成新的活化粒子(一个、两个或多个), 促成物質轉化的新反应。只要活化粒子不从系統中消失(活化粒子“死亡”、反应鏈“中断”), 这样發生的物質的鏈式轉化过程就一直繼續下去。

在鏈式反应的激發上, 造成用以引發反应鏈的活化粒子, 是一个难关。然而在这样的粒子产生以后, 物質的鏈式轉化就比較容易实现。換句話說, 活化粒子与物質能不能順利地互相作用并且同时产生新的活化粒子, 这是能否产生反应鏈的重要關鍵。这时候反应鏈依靠系統內部的能量而發展起来, 不需要从外部引入能量, 仿佛自动进行的一般。

如果一个活化粒子与物質粒子互相作用, 只重新形成一个活化中心, 那么, 要維持鏈式反应, 就需要不断地“生出”新的活化中心, 形成新的鏈; 只要起始活化中心的形成一中断, 过程很快地就会停息。在这样的历程中, 一个鏈并不形成几个新的“分支”鏈。这种类型的反应叫做不分支鏈式反应。

如果一个活化中心与物質粒子互相作用, 随时能产生几个活化粒子, 那么这些活化中心中的一个將使已开始的鏈繼續下去, 而其余的則各自开始新的反应鏈, 这样就产生鏈的分支。这种类型的反应叫做分支鏈式反应。

从过程的分支鏈式历程出發, 我們在邏輯上就可得出結論說, 反应可能成簇式自行加速和自行維持地發展。事实上, 既然由于第一次分支的結果而产生了一些新的鏈, 那么由这些新的鏈也將产生分支, 以此类推。如果在这个历程中鏈的分支不能被鏈的中断所抵消, 那么系統中的活化中心数和鏈数就要随時間累进地增加, 因而反应速度也將随時間累进地增加。当过

程已經按照分支鏈式历程进行、而鏈的分支又多于鏈的中断时，最初产生的活化中心的作用就已經不重要。即使我們在某一瞬时使起始活化中心停止产生，反应仍將自行加速进行。

不要以为爆炸总具有鏈式特性。技术和工業中所利用的許多种燃燒过程和爆炸过程，是按所謂热作用过程（热爆炸）进行的。在这些場合，爆炸不是由于系統中活化中心数和鏈数的累进增加而發生，而是由于释放的热能累进积聚而發生的，这样的累积使过程的速度不断增大，直到發生爆炸为止。

然而物理学上的鏈式过程和化学上的鏈式过程，还有深刻的原則区别。在鏈式化学反应中，也像在一切化学过程中一样，組成反应物質分子的各个原子，轉移到反应产物的分子中而本身不起变化；而在鏈式核反应中，也像在任何核过程中一样，發生原子的轉化。

鏈式化学过程中的活化中心，是反应能力高的自由原子和所謂游离基的分子碎片。这些粒子与原始物質的分子起反应，几乎不消耗能，同时它們形成反应最后产物的分子和新的活化中心。

鏈式核反应中的活化中心是中子。中子是不帶电荷的粒子。这种粒子由于沒有电荷，所以既不与原子核周圍帶陰电的电子互相作用，也不与帶陽电的原子核起作用。因此，中子容易接近原子核而且能参加核反应。有中子参加的核反应有几种类型，但是鏈式核反应唯有在鈾核和钚核俘获中子时才产生。在一般的核分裂反应中，有新的原子核（所謂分裂“碎片”）形成，同时放出新的中子，释放出大量的能；在鈾或钚的核分裂反应中，每俘获一个中子，則平均形成兩個到三个新的中子，而这些新的中子又引起新的核分裂，这样就产生了原子核分裂的鏈式分支过程。当鏈的分支和中断（中子脱离系統）成一定

比例时，这个过程就能自行維持或自行加速。

物理学和化学中的鏈式过程的一般情况就是这样。如果說，鏈式原子核过程为人类开辟了获取巨大能量資源的通道，那末鏈式化学过程則为人类开辟了有效地实现化学反应的無限可能性。

在鈾和钷的鏈式分裂过程中，有强力的中子流和丙种射綫放出，丙种射綫与倫琴射綫相似，但更能貫穿物質（所謂更“强硬”）。中子和丙种射綫，統称为貫穿輻射。在中子的作用下，許多种元素会变成放射性元素，即变成不穩定而能發生裂变的元素。这些元素的原子就成了“标记”原子。因而，鏈式核反应不仅給我們原子能，而且还“附帶”地产生極其重要的两种現象——放出貫穿輻射和形成放射性同位素。值得指出：貫穿輻射具有激發鏈式化学过程的性能。鏈式核分裂过程中所釋放出来的能量，可以用来实现鏈式化学反应；而放射性物質——标记原子——則可用来研究鏈式化学过程的复杂历程。在化学过程中，利用含有标记原子的物質，就可以追查这些物質轉化成了什么反应产物，即查明化学反应的真相。

由此可见，在我們的这个原子能时代里，鏈式核过程和鏈式化学反应会愈来愈牽連在一起。这两类有趣的过程（物理过程和化学过程），在作用历程上既十分相似，在名称上又十分一致，它們的錯綜联系具有重大的科学价值和实用价值。

現在我們来更詳細地研究物理学和化学中的鏈式过程的历程，說明这两个領域有些什么前途。

鏈式化学反应

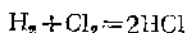
在本世紀初期，化学家們曾積極研究光对化学过程的作用。那时候物理学家們对于光的本性已經知道得很多，他們已

經确定了，光流可以看做是一分一分的光能的总和，一分光能就是一个光粒子，即所謂光量子。化学家們也已經習慣于把反应物質看做是由極小的粒子——分子——組成的。

因此，光和物質的相互作用，就可以看做是光能粒子（光量子）和物質粒子（分子）的相互作用。

卓越的科学家、近代物理学的創始人之一爱因斯坦，發現了在光的作用下进行的反应即光化反应所要遵循的定律。这个定律說，为反应物質的分子所吸收的一个光量子，应引起一次化学轉化（或者說是一个單元反应）。如果只有一种物質参加化学反应而轉化成最后产物，那末吸收一个光量子就应引起一个物質分子的轉化；如果有几个分子参加反应，那末一个光量子被几个分子之一吸收以后就应在这些分子之間引起一个單元反应（例如兩個或三个分子的相互作用）。

但很快就發現了这个法則的例外。例如，德国物理化学家波登斯坦發現，在用尋常的陽光照射气态的氫 H_2 和氯 Cl_2 的混合物时，每当一个光量子被吸收以后，并不像下列化学反应方程式所示

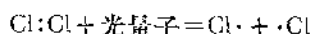


形成兩個氯化氫 HCl 分子，而要多得多。由一个光量子所得的反应产物 HCl （量子效率），达到了巨大的值——几十万个分子。对于那个看来非常合理的爱因斯坦定律，这是一个鮮明的例外。

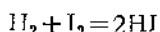
不久以后又發現了其他一些不合于这个定律的情形。因此对于化学过程的真相就需要有新的观念来解釋。这些观念不久就在化学中出現了，它們仿佛是要証明俄国杰出的化学家 A.M. 布特列罗夫的預言似的，因为他曾写道：“……現有的理論所不能解釋的事实，对于科学是最寶貴的，它們的解决主要应期待

于科学在最近的将来的发展。”正是由于必须解释某些光化反应的特大效率的本性，才产生了关于化学过程链式历程的崭新理论。

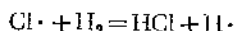
分子（例如氯分子）吸收光量子的过程，究竟是怎样的呢？原来，由两个氯原子组成的氯分子，在吸收光量子以后，就获得很大一分能量。这分能量激起氯原子在分子中强烈振动，直到这两个原子的键断掉为止。两个氯原子在分子中的键，是借两个原子所共有的两个电子来实现的，这可以概略地写成 $\text{Cl}:\text{Cl}$ ，其中的点表示电子。在氯分子吸收了具有足够能量的一个光量子以后，就发生断键，也就是说，原来在分子中联在一起的两个原子失去联系而变为单独存在的氯原子：



大家知道，自由原子的化学性是非常活泼的，它们很容易与其他物质的分子起反应。在化学上，粒子的反应能力，通常用它们为产生化学反应所必须具有的能量值来表征。这个能量叫做活化能。如果说的是分子间的直接反应，那末这就是个颇大的数值。例如，氯 H_2 和碘 I_2 按照反应式

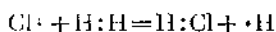


形成碘化氢 HI 时，每克分子量需要有 40 千卡的活化能。而如果单元反应的“参与者”之一是自由原子，那末活化能就是一个不大的值——每克分子量从 0 到 10 千卡。因而，由于光离解而形成的氯原子，很容易地就能与氯分子起反应，事实上也真的发生如下反应：



这个反应是非常有趣的。我们知道，由于这个反应的结果，形成了反应产物——氯化氢——的分子和另一种自由原子——氢原子。换句话说，除了产生最后产物的分子而外，还产

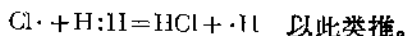
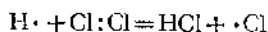
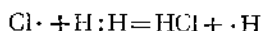
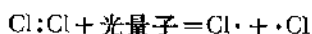
生新的活化中心，这个活化中心也具有高度的反应能力。这种情况的發生，不是偶然的。因为，分子 H_2 中的化学鍵，也同分子 Cl_2 中的一样，是由組成分子的兩個原子所共有的一对电子来实现的。如果考虑到电子的分配而写出氯原子与氯分子的反应方程式，就將写成：



我們从上式可以看出，氯原子 Cl 的电子与構成分子 H_2 中的原子鍵的电子之一，一起形成了分子 HCl 中的新的双电子鍵，但同时原先形成 $H:H$ 鍵的兩個电子中的另一个却脫空了。

这样，就产生了一个新原子——氢原子。一个原子中的电子，能与另一个原子中的电子一起参与形成化学鍵的，叫做价电子。如果原子有一个这样的电子，这原子就叫做一价的，如果有兩個，就叫做二价的。氢原子和氯原子都是一价的。

我們现在来看上述自由原子与分子的單元反应，就可以發現，經過这种反应，自由价并不消灭。这是个非常重要的原理——自由价不灭原理。由于自由价不灭，原子反应的活化能又很小，因此鍵式过程就可以实现。事实上，我們現在已經能够列出如下的反应鏈：



这个反应順序还可以繼續写下去，換句話說，一个光量子激發了一長串形成 HCl 的反应。我們已經說过，这样的反应的数目可以达到几十万。反应就照这样子繼續进行，直到活化中心——氯原子或氢原子——由于某种原因从系統中消失为止（反应鏈中断）。

由于活化中心在气体混合物容积内的互相碰撞，或者由于活化中心落在容器的壁上，就会产生活化中心的消亡过程。这样，就会产生自由价的“饱和”，例如 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{H}$ 形成分子 $\text{H}:\text{H}$ ，原子 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 形成分子 $\text{Cl}:\text{Cl}$ ，原子 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 也可能形成分子 $\text{H}:\text{Cl}$ 。活化中心在与各种杂质作用时也可能消亡。

顺便指出一下，吸收光量子而形成第一批活化中心（氯原子）的过程，是按照爱因斯坦定律

进行的。在一个光量子被吸收的同时，系统中确是只产生一个单元反应，但是由于这个反应，结果就有自由原子形成，而自由原子就继续产生随后的许多键节，这些键节的实现已经不再需要消耗一分一分光能了。

根据本书绪言中所说的链式过程的总分类法，我们这里所研究的反应是一种不分支链式过程。这里，每个单元反应只有一个一价原子参加，而且形成的也是一个一价原子。自由价的数目决不增加，因而也不产生新的键。不分支链式反应可以概略地用图 1 来表示。

起初人们只在光化反应的狭窄范围内，运用链式历程的观念来解释每个光量子的特大反应效率。H. H. 谢明诺夫院士和他的学生在解释氧化过程和其他种类的反应过

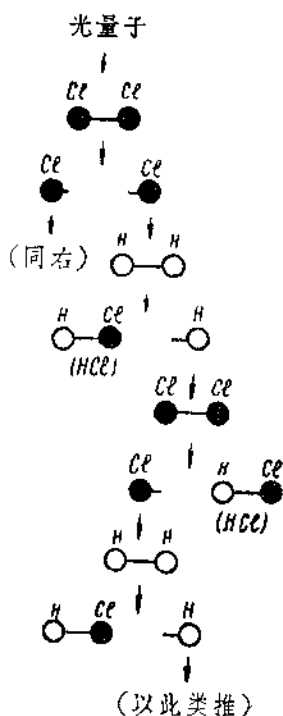


图 1 由氢 H_2 和氯 Cl_2 形成氯化氢 HCl 的不分支链式反应的概略图。

程进行时所發生的新現象方面的工作得到發展，这才扩大了鏈式历程理論的应用範圍。

在 1926 年，謝明諾夫的同事 Ю. Б. 哈里东和 З. Ф. 瓦尔塔發現了一種有趣的現象。他們研究磷蒸汽在極低压力下与氧在一起时發光的現象，發現在把氧放入空气已抽掉的器皿时，磷蒸汽并不立即發光，而要等到氧的压力达到一定临界值时才發光。專門的實驗表明，在氧的压力低于临界值时，反应实际不进行（以測量不出来的小速度进行），而当压力超过临界值时，反应就开始劇烈發展。由于反应的劇烈發展，反应区内就形成許多富有能量的（被激發了的）反应产物分子。这多余的能量的一部分以輻射的形式（光）放出来。

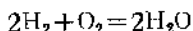
謝明諾夫解釋了他的同事所觀察到的這種現象，他認為，氧与磷蒸汽的反应是鏈式反应，而且，由于促成反应鏈的活化中心在反应容器壁上的消亡，反应鏈可能中断。而在低压的情况下，反应就应發展得慢，因为压力愈小，活化粒子就愈容易碰到容器壁。

为了解釋反应的劇烈發展，謝明諾夫还提出了他关于鏈式历程的修正假說，根据这个假說，在鏈式反应过程中，自由价数可能累进增加，而同时，化学反应的速度也就累进地增加，直到反应劇烈發展为止（鏈式自燃）。謝明諾夫把我們已經知道的这个历程叫做分支鏈式反应。

有趣的是，謝明諾夫在實驗室做實驗之前兩百年，天才的罗蒙諾索夫就非常注意磷的發光現象。在 1741—1743 年，他在拟定自己未来的研究題目时曾写道：“应当考虑考虑磷的易燃性和磷光。”

現在我們来看人們研究得最多的一種分支鏈式过程——氫的氧化反应。形成水的这个化学反应，我們已經習慣于把它写

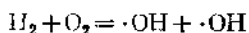
成这样一个简单的化学方程式：



然而科学家们现在已经确定，这个方程式只反映反应的始和终，至于真正的化学反应历程，那末即使在这个像是很简单的场合里，也是异常复杂的。

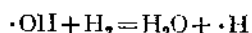
这个反应的复杂历程，现在已从实验上和理论计算上证明，这主要是苏联科学家的功劳。

有时系统中的氢分子和氧分子之间产生一个颇难发生的反应，形成两个分子碎片——两个游离基：



游离基 $\cdot\text{OH}$ （所谓羟基）像原子 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 一样有自由价，也就是说，是反应能力很高的粒子。氢燃烧时自由羟基的形成，已为B.H. 康德拉齐也夫院士和化学科学博士Л.И. 阿弗拉門科用光谱法证实并加以研究。

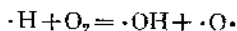
羟基容易与分子 H_2 起反应，形成反应的最后产物——水 H_2O ——和自由原子 $\cdot\text{H}$ ：



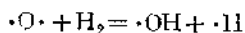
氢原子也容易与氧分子起反应，但是在这个反应中，可能出现一种崭新的过程——自由价数增加的过程。因为氧原子与原子 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 不同，它有两个能参与形成化学键的电子，也就是说它是二价的。因此氧分子可以概略地写成：



而原子 $\cdot\text{H}$ 与分子 O_2 的反应就可写成：



换句话说，就是从一个自由价产生了三个自由价。氧原子容易与氢分子起如下反应：



对于这个反应，我們說，氧原子的两个自由价“兌換”开了而形成了两个一价的粒子 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 。

这样，由于 H_2 和 O_2 間的一个难于發生的、因而也是难得的反应，产生了反应能力很高的 $\cdot\text{OH}$ 基，这些 $\cdot\text{OH}$ 基随后利用过程中产生的原子 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{O}\cdot$ 以及新的 $\cdot\text{OH}$ 基，就很容易把原始物質（氢和氧）轉化成水。在反应鏈的發展中，每当一个原子与 O_2 分子起反应，自由价数就增加一次。換句話說，只要鏈的中断不致妨碍这个过程，活化粒子数就累进地增加，反应速度也累进地增長，直到燃着为止（圖2）。

謝明諾夫并曾預言，在类似的过程中，除了鏈式着火下限以外，如果提高系統中的压力，也一定会發現着火上限。超过这个限界，就不起爆炸而起緩慢的氧化反应。这是因为，在某些場合，分子可以“俘获”自由原子和游离基而形成非活化基，这些非活化基經過进一步的反应就轉化成最后产物。

从鏈的發展的观点来看，非活化基的形成与鏈的中断是相类似的。然而通常在活化中心被“俘获”时，总有多量的能释放出来，这种能綫有充裕地立即破坏在非活化基中形成的化学鏈。因此这里必須有第三种东西，用来吸收和帶走这多余的能（三次碰撞）。这种东西可以是原始物質和最后反应产物的分子，也可以是惰性气体的分子。当系統中的压力还小的时候，这第三种东西的数目也不大。因此形成了的非活化基就立即重新分解，而反应就不受阻碍地發展起来，直到發生爆炸为止。如果把压力提高，那又是另一种情况。現在，第三种东西多了，它們能够帶走多余的能，并因而保存非活化基。結果，在三次碰撞的数目适当时，反应的爆炸过程就停止，而来到了鏈式着火的上限。

关于产生鏈式着火上限的历程的这种觀念，欣舍尔烏德也

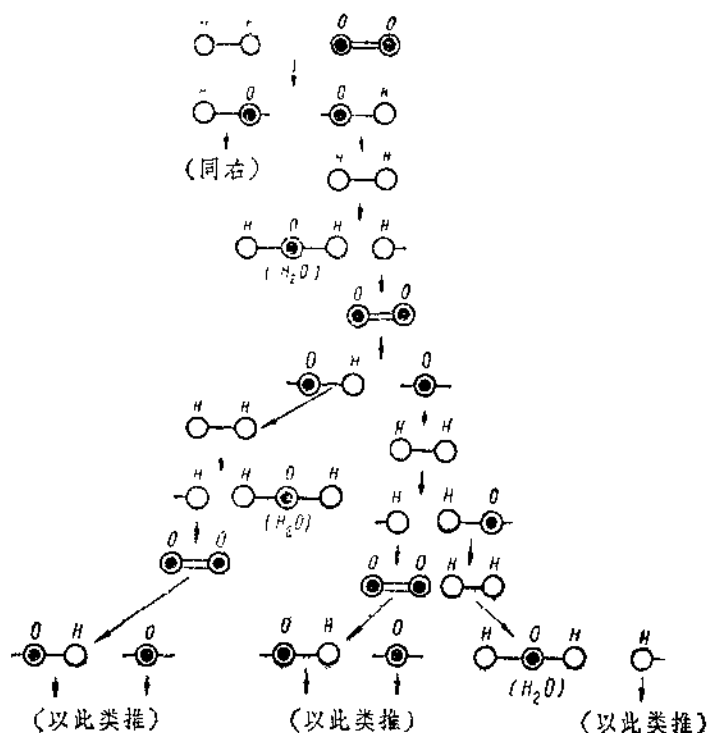


圖 2 由氫 H_2 和氧 O_2 形成水 H_2O 的分支鏈式反应的概略圖。

曾提出过。

从以上所說的可知，在每一实验温度下，鏈式自燃应有两个極限——下限（由鏈在器壁上的中断决定）和上限（由鏈在容积内的中断决定）。实验可以証明这个結論。

应当注意，我們在这里所說的低压和高压，都是低于大气压的压力（实验在真空中进行）。

謝明諾夫还研究了鏈式过程的一种異常重要的特性。謝明

諾夫指出，在某些場合，分支的產生，不是由於活化中心與原始物質分子的作用，而是由於在鏈式反應過程中形成的較穩定的中間產物分解為游離基的緣故。在這種情況下，分支的發生好像延緩了似的，分支“遲遲而來”，過程緩慢地發展。過程保持着自行加速的分支鏈式反應的特點，但是仍舊可以不爆炸地進行。反應緩慢地自行加速，等原始物質消耗完了以後，過程也就終止。謝明諾夫把這類鏈式反應叫做“退化爆炸”，并把這時發生的分支叫做“退化分支”。例如，一類重要的化學變化—— C_2H_2 （碳氫化合物）的氧化過程，就是屬於這類包含退化分支的反應的。

關於鏈在容器壁上中斷以及鏈分支的觀念，不久就越出了解釋低壓時鏈式着火現象的範圍；謝明諾夫和他的學生根據這些觀念以及關於不分支鏈式過程的觀念，創立了統一的鏈式化學反應定量理論。由於這些研究，鏈式反應的觀念才越出了光化學的範圍，而成為各門化學的公共財產，這一點非常重要。現在，化學變化的鏈式歷程觀念，已深入到各門化學里，它已使我們可以解釋和描述極不相同的各式化學反應的特殊動力學規律。

鏈式理論可以解釋反應速度取決於反應容器大小的這種奇異現象。它也可以解釋這樣一樁事實：在氧的壓力低於下限值時，加入惰性氣體可以使自燃容易。這是因為，惰性氣體能阻止活化粒子撞向器壁，以免它們在器壁上消亡，從而能把它們保存下來起反應。

活化中心的發現，對活化中心與反應物質分子相互作用（單元過程）的研究，在理解具體的鏈式反應的歷程上具有重大意義。

在這方面，謝明諾夫、A. H. 捷列寧、B. H. 康德拉齊也夫