

科学版研究生教学丛书

化学反应机理导论

魏运洋 李 建 编著



科学出版社
www.sciencep.com

南京理工大学研究生院资助项目

科学版研究生教学丛书

化学反应机理导论

魏运洋 李 建 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书讨论用于研究化学反应机理的一般方法,包括动力学方法、同位素的应用、活性中间体的研究和立体化学的研究等。本书在介绍各种方法的基本原理和实验技术的基础上,同时结合国内外公开发表的有关文献资料阐明了各种方法的实际应用。内容不仅涉及有机反应机理的研究,也涵盖了金属有机反应机理和催化反应机理的研究,并列举了一些生物反应机理研究的实例。

本书可作为高等院校化学和化工各学科的研究生和高年级本科生教材,也可供高校教师和有关专业工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应机理导论/魏运洋,李建编著. —北京:科学出版社, 2003

(科学版研究生教学丛书)

ISBN 7-03-011477-9

I. 化… II. ①魏… ②李… III. 化学反应-反应机理
IV. O643.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 035264 号

策划编辑:黄 海 王志欣 / 文案编辑:吴伶俐 / 责任校对:包志虹
责任印制:安春生 / 封面设计:曹 焯

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

西 保 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年1月第 一 版 开本:BS(720×1000)

2004年1月第一次印刷 印张:24 1/2

印数:1—2 500 字数:478 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

前 言

化学反应机理的研究是化学学科的重要研究领域之一。通过反应机理的研究可以了解和掌握化学反应的规律，从而设计出新的合成反应合成新的化合物，或者对已有合成反应进行改进，提高产率，降低成本，减少污染。因此，反应机理的研究具有重要的理论和实际意义。即使单纯从教学的角度考虑，反应机理的研究也是必不可少的。化学反应的类型极其繁多，影响因素极其复杂，给学习造成很大的困难。但是，许多表面上看起来毫不相干的反应却可能具有相同的或类似的反应机理，以反应机理为主线去学习和掌握各种化学反应可以收到事半功倍的效果。

在有机化学、金属有机化学、生物化学和无机化学等学科的教学中都涉及反应机理的研究。虽然研究机理的方法具有共性，但以往都是分散于各学科的教科书中。本书根据我们多年为研究生和高年级本科生讲授有机反应机理、有机合成和络合催化等课程的体会，尝试将反应机理的研究作为一个整体，从基本原理、实验方法、实验技术和实际应用的角度进行讨论。内容不仅涉及有机反应机理的研究，也涵盖了金属有机反应机理和催化反应机理的研究，同时列举了一些生物反应机理研究的实例。前7章以研究机理的方法为主线，以过渡态结构为核心，将动力学研究（包括线性自由能关系和动力学同位素效应的测定）、活性中间体的研究和立体化学的研究与反应机理的研究紧密联系起来。后3章分别讨论周环反应、金属络合物的基本反应和均相催化反应的机理及其研究进展，旨在进一步阐明机理研究方法在研究有机反应、金属有机反应和催化反应机理中的应用。后3章的内容相对比较独立，可作为不同专业选修的内容。

本书第1~3、5、7~10章由魏运洋编写，第4、6章由李建编写，全书由魏运洋统稿。化学反应机理的内容极其丰富，限于篇幅，本书在列举机理研究的实例时，力求从近期文献资料中选择较能反映研究方法实际应用的例子。但是，也有许多较早的文献资料说服力更强，也被作为实例选入。限于我们的水平和经历，疏漏、不当乃至错误之处在所难免，恳请读者和同行批评指正。

本书的编写得到多方面的支持和帮助，在此占用一点篇幅表示我们衷心的感谢。感谢上海医科大学温敬铨教授在原华东工学院工作期间给予我们专业上的指导和帮助。感谢南京理工大学化工学院的领导和应用化学学科的同仁多年来对我

们工作的鼓励和支持。还要感谢科学出版社和南京理工大学研究生院有关领导和工作人员。

魏运洋

2003年6月31日于南京理工大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
参考文献	5
第 2 章 反应速率的过渡态理论与反应机理	6
2.1 反应体系的势能面、反应坐标和过渡态	7
2.2 过渡态理论的基本假设和速率常数公式的建立	9
2.2.1 过渡态理论的基本假设	9
2.2.2 平衡常数 K_{\ddagger} 的求取	9
2.2.3 速率常数 k^{\ddagger} 的求取	11
2.3 活化参数的引进及其对 Arrhenius 公式的解释	12
2.3.1 活化参数的引进	12
2.3.2 用活化参数解释 Arrhenius 公式	13
2.4 介质效应	14
2.4.1 介质效应的定性解释	16
2.4.2 介质效应的定量处理	18
2.5 与过渡态理论有关的几个概念及推论	20
2.5.1 反应的自由能图和活泼中间体	20
2.5.2 动力学控制和势力学控制	21
2.5.3 Curtin-Hammett 原理	22
2.5.4 微观可逆性原理	23
2.5.5 Hammond 假设	24
2.6 活化参数与反应机理	27
2.6.1 ΔH^{\ddagger} 与反应机理	27
2.6.2 ΔS^{\ddagger} 与反应机理	28
2.6.3 ΔV^{\ddagger} 与反应机理	31
主要参考书	36
参考文献	36
第 3 章 化学反应的动力学规律与反应机理	38
3.1 动力学表示式的建立	38
3.1.1 平行反应	39

3.1.2	可逆反应	40
3.1.3	连串反应	41
3.1.4	建立复杂一级反应速率方程的线性代数方法	42
3.1.5	精细平衡原理及其应用	47
3.2	稳态近似和平衡态近似	53
3.2.1	稳态近似	53
3.2.2	动力学表示式的极端形式和速率控制步骤	56
3.2.3	平衡态近似	57
3.3	动力学实验方法和数据处理	58
3.3.1	物理性质与浓度的关系	58
3.3.2	复杂反应动力学的简化处理	63
3.3.3	快速反应的研究	66
3.4	速率表示式与反应机理	72
3.4.1	由速率表示式推测过渡态的组成	72
3.4.2	单项速率表示式的机理解释	73
3.4.3	多项速率表示式的机理解释	75
	主要参考书	77
	参考文献	77
第4章	线性自由能关系与反应机理	78
4.1	线性自由能关系	78
4.1.1	线性自由能关系的数学形式	78
4.1.2	线性自由能关系与等动力学温度	80
4.2	Hammett 方程	81
4.2.1	取代基常数 σ	81
4.2.2	反应常数 ρ	83
4.2.3	取代基常数 σ^+ 和 σ^-	84
4.2.4	Yukawa-Tsuno 方程	85
4.2.5	非线性 Hammett 图的分析	87
4.3	极性、共轭和空间效应的分离	88
4.3.1	固定几何构型的脂肪族体系	88
4.3.2	Taft 方程	90
4.4	Brønsted 定律	93
4.5	线性自由能关系在反应机理研究中的应用实例	96
4.5.1	反应常数在有机反应机理研究中的应用实例	96
4.5.2	σ^+ 、 σ^- 在有机反应机理研究中应用实例	100

4.5.3 非线性 Hammett 图在反应机理研究中的应用实例	103
参考文献	106
第 5 章 同位素在机理研究中的应用	108
5.1 动力学同位素效应	108
5.1.1 动力学同位素效应的理论分析	108
5.1.2 主级动力学同位素效应	110
5.1.3 次级动力学同位素效应	118
5.1.4 其他元素的动力学同位素效应	121
5.1.5 动力学同位素效应的实验测定	122
5.1.6 应用实例	125
5.2 化学平衡同位素效应和酸碱催化反应	129
5.2.1 概述	129
5.2.2 酸碱催化反应的动力学特征	130
5.2.3 酸碱催化反应的溶剂同位素效应	133
5.3 同位素标记在机理研究中的应用	136
5.3.1 同位素标记化合物的合成和分析	136
5.3.2 同位素标记在机理研究中的应用实例	138
主要参考书	142
参考文献	142
第 6 章 活性中间体的研究	143
6.1 常见活性中间体的性质、生成和反应	143
6.1.1 有机自由基	143
6.1.2 卡宾	146
6.1.3 正碳离子	149
6.1.4 负碳离子	152
6.2 有机活性中间体的捕获和检测	154
6.2.1 有机活性中间体的捕获	154
6.2.2 活性中间体的检测	156
6.3 活性中间体研究实例	165
6.3.1 模床分离与红外光谱在机理研究中的应用实例	165
6.3.2 NMR 在机理研究中的应用实例	168
6.3.3 ESR 在机理研究中的应用实例	169
6.3.4 ESR 谱用于三线态双自由基研究实例	170
6.3.5 CIDNP 在芳烃硝化反应机理研究中的应用实例	172
主要参考书	174

参考文献	174
第7章 立体化学的研究	176
7.1 化学反应的立体化学规律	176
7.1.1 动态立体化学及有关概念和术语	176
7.1.2 影响反应立体化学的因素	178
7.2 准手性与反应的立化	184
7.2.1 手性与准手性	184
7.2.2 准手性与不对称合成的对映选择性	187
7.3 构象与活性	193
7.3.1 构象转化的速率与平衡	193
7.3.2 影响构象稳定性的因素	195
7.3.3 构象与活性	200
7.4 立体化学的实验方法	206
7.4.1 波谱法在立体化学研究中的应用	207
7.4.2 旋光性与分子构型	213
7.4.3 旋光谱和圆二色光谱	216
7.4.4 ORD谱和CD谱在饱和环酮结构分析中的应用	219
主要参考书	222
参考文献	222
第8章 周环反应的理论和机理	224
8.1 概述	224
8.2 周环反应的理论	227
8.2.1 芳香过渡态理论	227
8.2.2 前线轨道理论	230
8.2.3 轨道相关法	236
8.2.4 周环反应的普遍规则	244
8.3 周环反应的机理和立体化学	246
8.3.1 环加成反应	247
8.3.2 电环反应	254
8.3.3 σ -迁移重排	263
主要参考书	272
参考文献	272
第9章 金属络合物的基本反应和机理	274
9.1 配体交换反应	274
9.1.1 概述	274

9.1.2 平面四方 16 电子络合物的配体交换反应	276
9.1.3 17 电子络合物的配体交换反应	280
9.1.4 18 电子络合物的配体交换反应	281
9.1.5 多核络合物的配体交换	284
9.1.6 配体交换过程的催化	285
9.2 氧化加成和还原消除反应	286
9.2.1 概述	286
9.2.2 H_2 的氧化加成反应	287
9.2.3 断裂 C—H 键的氧化加成反应	291
9.2.4 断裂 C—X 键的氧化加成反应	294
9.2.5 还原消除反应	299
9.3 分子内插入反应	304
9.3.1 羰基插入反应	305
9.3.2 其他单齿配体的插入反应	311
9.3.3 烯烃和炔烃的插入反应	313
9.4 亲核试剂与配体的反应	317
9.4.1 亲核试剂与不饱和烃配体的反应	318
9.4.2 亲核试剂与其他配体的反应	322
主要参考书	325
参考文献	325
第 10 章 均相催化反应和机理	329
10.1 催化氢化及有关反应	330
10.1.1 烯烃催化加氢	330
10.1.2 其他官能团的催化氢化	338
10.1.3 催化氢硅化	340
10.1.4 催化氢氰化	342
10.2 催化氧化反应	343
10.2.1 概述	343
10.2.2 乙烯氧化制乙醛的 Wacker 法	344
10.2.3 分子氧的活化及催化氧化	346
10.2.4 Sharpless 烯丙醇不对称环氧化	350
10.3 催化羰基化反应	352
10.3.1 氢甲酰化 (hydroformylation) 反应	353
10.3.2 甲醇低压羰基化制乙酸	358
10.3.3 Reppe 羰基化作用	360

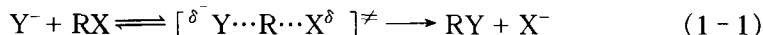
10.3.4 硝基苯还原羰化合成异氰酸酯	364
10.4 催化聚合反应	365
10.4.1 乙烯低压聚合反应	365
10.4.2 丙烯定向聚合反应	367
10.4.3 烯烃低聚合反应	368
10.4.4 炔烃的聚合反应	370
10.5 其他均相催化反应	374
10.5.1 烯烃异构化反应	374
10.5.2 环丙烷化反应	375
10.5.3 烯烃复分解反应	376
主要参考书	377
参考文献	377

第 1 章 绪 论

在无机化学、有机化学、生物化学和金属有机化学的教科书中讨论过各种各样的化学反应。这些反应为什么能发生？相互之间有何联系和区别？为什么有的反应能在瞬间完成，有的反应则非常缓慢，需要几年甚至几十年的时间才能完成？要回答这些问题，就必须研究反应进行的过程，即反应机理。

如果我们能准确地求出反应过程的任意时刻体系所有原子在空间的位置，我们对反应机理就有了全面的了解。量子化学和计算机技术的进步，以及飞秒 (10^{-15} s) 化学的发展从理论上和实验上为此提供了可能，未来我们对反应机理的认识会不断朝这个方向发展。就目前而言，对于一个复杂化学反应机理的理解主要包括反应由哪些基元步骤构成、每一步的产物是什么、从反应物到产物经过什么样的中间状态(过渡态)、哪一步是速率控制步骤、反应条件对反应速率有何影响等。因此，可以认为反应机理是对组成一个化学反应的全部基元过程，全部中间体(Int.)，以及与中间体、反应物(R)和产物(P)相关联的过渡态(TS)的总体描述。

反应机理可以有各种表示法。其中最常见的是用化学反应式表示。例如，饱和碳原子上的亲核取代反应可以用以下反应式来表示



式(1-1)表示的是双分子亲核取代反应；式(1-2)和式(1-3)表示的是单分子亲核取代反应。为了简便地区分这两类不同的反应机理，Ingold 分别将其称为 S_N2 反应和 S_N1 反应。对于其他反应，Ingold 也给出了相应的符号，构成了反应机理的 Ingold 符号表示法。

用 Ingold 符号表示反应机理非常简便。但由于 Ingold 表示法最初只是作为一种简便的符号提出来，并不系统，而且存在多重性，即一种符号可能代表多种机理，一种机理也可能存在多种符号。为了保留 Ingold 表示法的优点，克服其不足，国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)于 1989 年推荐了一套表示反应机理的方法，规定了近 20 种符号及其用法(见表 1-1)，从而构成反应机理的 IUPAC 表示法。

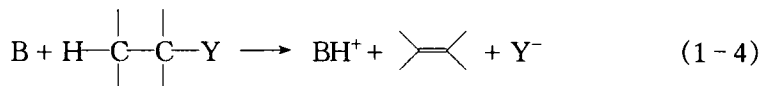
根据反应机理的 IUPAC 表示法，式(1-1)所示的 S_N2 反应可记为 $A_N D_N$ ，其中 A_N 表示亲核试剂的缔合， D_N 表示亲核试剂的离解。式(1-2)和式(1-3)所代表的 S_N1 反应则可表示为 $D_N + A_N$ ，其中 D_N 表示亲核试剂的离解， A_N 表示亲核试

剂的缔合, + 号则表示分步反应。

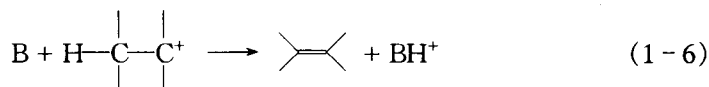
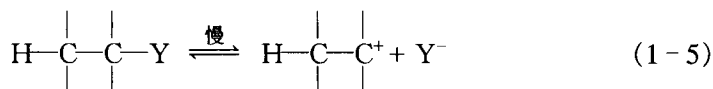
表 1-1 IUPAC 推荐的表示机理的符号及意义^[1, 2]

符 号	位 置	意 义
A	中	成键 (associative)
D	中	断键 (dissociative)
+	中	分步反应
*	中	分步反应 (中间体寿命短)
E	下标	亲电 (electrophilic)
N	下标	亲核 (nucleophilic)
R	下标	均裂
e	下标	同 E (周边原子上)
n	下标	同 N (周边原子上)
r	下标	同 R (周边原子上)
H	下标	同 E (亲电试剂为 H)
h	下标	同 H (周边原子上)
xh	下标	H 与载体之间的断键或成键
C	中	扩散控制 (结合)
P	中	扩散控制 (离解)
int	下标	紧密离子对
SS	下标	溶剂分隔离子对
	上标	速率控制步骤
	中	重复的反应

对于以下 E2 消除反应



用 IUPAC 表示法可记为 $A_{\text{xh}}D_{\text{H}}D_{\text{N}}$, 其中 A_{xh} 表示周边原子上发生 H 的缔合, D_{H} 表示 H 的离解, D_{N} 表示亲核试剂 Y 的离解。同理, 对于 E1 消除反应



用 IUPAC 表示法可记为 $D_{\text{N}} + A_{\text{xh}}D_{\text{H}}$, 其中 D_{N} 表示亲核试剂的离解, A_{xh} 表示周边原子上发生 H 的缔合, D_{H} 表示 H 的离解。

无论反应机理用什么方法表示, 有一点必须明确, 就是我们所了解的化学反应

机理实际上是根据大量的实验数据对反应过程所做的一种假设或推测。这是因为到目前为止,还没有一个统一的理论能够计算反应过程中反应物分子中的原子是如何重新组合而生成产物分子的,也没有一种实验手段能够直接观察反应体系中原子重新组合成产物分子的实际过程。因此,为了确定反应按何种机理进行,必须借助各种可能的间接方法,包括研究各种因素对反应速率的影响,测定反应过程中可能产生的各种活泼中间体,研究活泼中间体和产物的立体化学等。

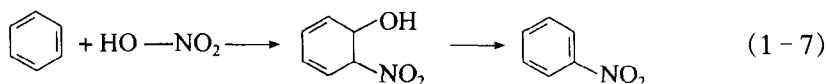
研究各种因素对反应速率的影响也称为动力学方法,是研究反应机理的主要方法。影响反应速率的因素包括温度、压力、反应物浓度、反应介质的种类、反应物分子中的同位素和取代基等。这些因素如何影响反应速率实际上是由反应机理决定的,因此,通过测定和分析这些因素对反应速率的影响可以获得大量有关反应机理的信息,从而有效地推测反应可能按何种机理进行。

与协同反应比较,分步反应的特征在于有活泼中间体生成。活泼中间体的结构通常与极不稳定、难以直接检测的过渡态相近,可以作为反应过渡态的结构模型,而过渡态的结构则是决定反应速率的关键因素,是机理研究的重点。因此,活泼中间体的研究在反应机理研究中占有十分重要的地位。

反应的立体化学也取决于反应的机理,中间体和产物的立体结构从另一方面提供了关于反应机理的信息,也是机理研究中不可忽视的重要方面。

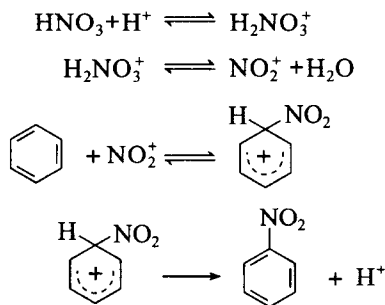
实际研究中,确定一个反应的机理通常要经历以下几个步骤:首先应根据已知的实验事实提出机理假设。然后设计实验,验证假设,包括动力学实验、活性中间体的研究和立体化学的研究等。如果各项实验的结果均与假设一致,假设的机理可能是正确的;如果用假设的机理不能解释所有的实验结果,则假设的机理必有错误,应根据新的实验事实提出新的机理假设,然后再重复以上步骤,设计新的实验验证新的假设,直到所有实验结果都可以用假设的机理解释为止。

由于反应机理是按以上方法间接推测出来的,必然存在局限性,甚至是错误的。随着理论和实验技术的进步,总会有新的实验事实出现,在今天看来是正确的机理如果不能解释新的实验事实,就不可能是一个完善的机理,甚至是错误的,就要对其进行修正。在反应机理的发展和完善过程中,这种现象是经常出现的。例如,有机化学中芳烃硝化反应是一类典型的芳烃亲电取代反应,历史上对其机理提出过多种假设,起初认为芳烃硝化是按硝酸向苯的加成和加成物脱水的加成消除机理进行的,反应式如下



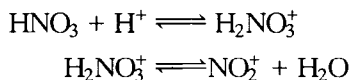
用今天的观点看,提出这样的机理假设显然是非常幼稚的。但在当时的水平下,提出这样的机理假设并不可笑。当时人们并不清楚苯环是一个大的共轭体系,而认为苯环是由三个双键和三个单键构成的,提出硝酸对双键的加成是完全可以理解的。当然这样的机理假设显然不能解释后来观察到的动力学和取代基效应等实验事实。例如,用过量硝酸硝化活泼芳烃为零级反应,而用过量硝酸硝化不活泼芳烃为一级反应,芳环已有的供电基使硝基进入邻对位等实验事实。

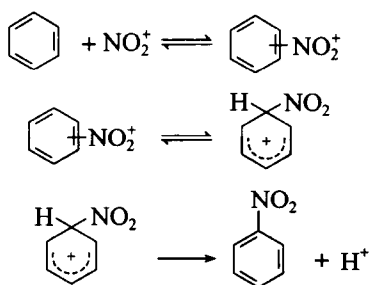
Ingold 在研究芳烃硝化反应时,发现浓硝酸的拉曼光谱在 1400cm^{-1} 处有吸收,往浓硝酸中加入浓硫酸, 1400cm^{-1} 处吸收增强。结合动力学研究的结果,提出 1400cm^{-1} 处的吸收为硝酰离子(NO_2^+)的吸收,认为芳烃硝化是以硝酰离子作为进攻试剂,经由 σ 络合物的亲电取代反应,能够较好地解释动力学实验结果和取代基效应,很长时间被当作经典机理,即



20 世纪 60 年代以后,合成出了四氟硼硝酰($\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$)和六氟磷硝酰($\text{NO}_2^+ \text{PF}_6^-$)等硝酰离子的盐。用这些活性极高的强硝化剂硝化芳烃时,观察到高的位置选择性(分子内选择性)和低的作用物选择性(分子间选择性),用 Ingold 的经典机理无法解释。例如,用六氟磷硝酰在硝基甲烷中硝化甲苯,反应速率只是相同条件下硝化苯的 1.6 倍,而在硝基甲烷中用硝酸硝化甲苯,反应速率是苯硝化速率的 21 倍。但在两种体系中硝化甲苯时,邻位、对位产物的比例均达 96% 以上。为什么硝酰离子对甲苯和苯之间失去选择性,但仍能在甲苯的邻位、对位和间位之间进行选择,用 Ingold 提出的机理显然不能给出满意的解释。

为了解释新的实验事实,Olah 提出以下经 π 络合物的芳烃硝化机理,认为生成 π 络合物的步骤决定分子间选择性。由于 π 络合物中硝酰离子的正电荷尚未完全转移至苯环上,苯环上已有取代基对反应速率的影响小,因此表现出低作用物选择性,而分子内选择性则是由 π 络合物向 σ 络合物转变的步骤决定的,即





Olah 的 π 络合物机理假设虽然比 Ingold 的机理假设有了进步,但仍存在不少疑问。近年来,关于芳烃硝化机理仍然是很多理论和实验研究的课题,并提出了经单电子转移的机理假设。

由此可见,即使像芳烃硝化这样的经典反应,其机理仍有很多值得进一步研究的地方。因此,在学习反应机理时,正确认识反应机理的局限性非常重要。如果把反应机理当作一成不变的教条,就会束缚我们的思维,不利于创新能力的培养。也正是基于这样的考虑,本书不是以反应类型和反应机理为主线去系统地介绍各类反应的机理,而是从研究机理的方法入手,通过方法的介绍和大量的实例,使读者在了解各类反应机理的同时,重点掌握研究机理的方法。作为研究生教材,也希望这样的尝试对研究生撰写学位论文有所帮助。

参 考 文 献

- [1] Robert D G, William P J. *Acc Chem Res*, 1989,22(10):343
 [2] 贺灿欣. *大学化学*, 1993, 8(4):37

第 2 章 反应速率的过渡态理论与反应机理

反应速率的快慢是由反应机理决定的。研究不同因素(包括温度、压力和反应物浓度等)对反应速率的影响是获取有关反应机理信息的重要手段。

温度是影响反应速率的重要因素之一。通常,温度增加 10℃,反应速率增加 200%~400%。根据分子运动理论,温度升高,分子运动加剧。当温度为 T 时,分子的平动能为 $3/2k_bT$ (k_b 为玻耳兹曼常量)^[1]。由此可知,温度增加 10℃,分子的平动能增加 $10/T$ 。当 T 为 300K 时, $10/T$ 相当于 3%,远低于对反应速率 200%~400% 的影响,这说明温度对反应速率的影响比其对分子平动能的影响要显著得多,或者说反应速率与温度之间存在某种较为复杂的关系,而不是简单的线性关系。

1889 年, Arrhenius 假定由 A 生成 B 的反应经一个活泼中间体 A^* , 且认为 A^* 与 A 处于化学平衡, 由此得出了著名的 Arrhenius 公式^[2]

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-1)$$

或写成

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (2-2)$$

式中: A ——指前因子;

E_a ——活化能。

根据 Arrhenius 公式, 只要测定不同温度下的速率常数 k , 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 应得到直线, 由其斜率和截距可求出指前因子 A 和活化能 E_a 。

Arrhenius 公式虽然得到大量实验结果的支持, 但仍是一个经验公式, 参数 A 和 E_a 的物理意义也不十分明确。为了更好地阐明影响反应速率的各种因素, 后来又提出了反应速率的分子碰撞理论, 认为两个反应物分子之间要发生化学反应, 首先需要互相接近到一定程度, 即发生碰撞, 然后才能反应, 分子碰撞理论给出的双分子反应速率常数计算公式如下

$$k = pz_{AB} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2-3)$$

式中: p ——概率因子或空间因子, 表示发生有效碰撞对分子空间取向的要求;

z_{AB} ——A, B 分子之间发生碰撞的频率;

E ——发生有效碰撞分子所必须具备的最低能量。