

# 化学动力学

〔苏联〕H. M. 爱玛努爱利 著

上海科学技术出版社

# 化 学 动 力 学

〔苏联〕H. M. 爱玛努爱利 著  
陈国亮 郑绳安 高 兹 译

上 海 科 学 技 术 出 版 社

## 內 容 提 要

本书是化学动力学方面的一本专著。它不同于一般的化学动力学教科书,因此在内容上并不包括化学动力学中的所有方面,而主要是对下列三个方面作較深入的討論:(一)基本反应的速度理論以及某些簡單反应的动力学分析;(二)鏈鎖反应理論及其实际意义;(三)从动力学观点討論爆炸和火焰傳播的理論。其中特别是后两方面内容,反映了化学反应的近代理論,并在实际应用上也具有重要的意义。

本书可作为高等学校中化学动力学課程的教学或有关的科学工作者的参考书。

## 化 学 动 力 学

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

原 著 者 [苏联] Н. М. Эмануэль

譯 者 陈国亮 郑繩安 高 滋

\*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海新华印刷厂印刷

\*

开本 850×1168 1/32 印張 6 字數 159,000

1962年1月第1版 1962年1月第1次印刷

印数 1—8,000

統一书号: 13119·443

定 价: (十四) 1.05 元

## 序 言

化学动力学是一门研究化学过程、化学反应规律,以及反应机理的科学。目前以化学动力学为理论基础进行研究的,不仅有无机化学和有机化学反应,还包括各种生物化学过程。

这门科学具有重大的理论和实践意义。掌握了重要化学过程的规律和反应机理,就有可能改善旧的或创造新的工艺过程。化学动力学的重要性也表现在它是燃烧过程的科学基础,由燃料燃烧到防爆技术等方面都与它密切相关。同时无疑地在不久的将来,根据生物化学过程的化学动力学,将会创造出制服人体中各种病理过程的有效办法。因此,近年来各种不同专业的学者们对研究化学动力学的兴趣在迅速地增长。

1960年1~2月间,我接受了中华人民共和国教育部的邀请,讲授了化学动力学课程。由于主要的听讲者是从34个综合大学、高等院校和科学研究机关来的教师和科学工作者,都是有较高水平的专家,因此,我从化学动力学中选择了数章进行讲授。后来当决定将这些讲稿出版时,我又重新补充了部分内容,并把某些问题的阐述更为简化一些,力图使这本书能适合于更广泛的对化学动力学感兴趣的读者。

毫无疑问,本书有不少缺点。完稿在远离祖国期间,使我不能广泛地运用苏联化学动力学方面的文献和资料;因此本书内容并非详尽无遗的;书中的图都是随手画的,不是严格的科学图表。另外,由于我在中国逗留时间非常短促,手稿未经过仔细地校阅。

然而,本书虽有上述这些缺点,我仍然认为它的出版是合理的。在一定的时期内,可以填补化学动力学参考书的空白。

最后,衷心地希望本书对我们的中国朋友们有所帮助。

苏联科学院通讯院士 H. M. 爱玛努爱利教授

写于中国1960年3月6日

## 譯 者 序

本书根据苏联科学院通訊院士 H. M. 爱瑪努爱利教授在我国讲学的讲稿翻譯而成。爱瑪努爱利教授是苏联有名的科学家。他在化学动力学領域內，特别是在化学动力学中占着重要地位的鏈鎖理論方面，有着杰出的貢獻。我們知道，化学鏈鎖理論是由苏联科学院院士 H. H. 謝苗諾夫及其学派所建立和发展起来的。这一理論的創立为我們控制化学反应和制訂新的工艺过程打下了理論基础。在这方面，爱瑪努爱利教授曾經成功地研究了鏈反应的一系列复杂情况，提出了有关控制化学反应的“鏈反应的宏观阶段理論”，在理論和实际应用上提出了很多控制鏈反应的引发和阻化方法，为制訂各种化学工艺，特别是石油工业的工艺过程提供了新的根据。近年来，教授还致力于生物化学过程的研究，特别是关于自由基在形成癌症过程中的作用問題，正在和其他科学家一道，为癌症的化学治疗开辟新的方向。

本书內容共分九章。着重討論了鏈反应理論和与化学动力学有关的燃燒过程理論。

书中第四、第五和第六章分別敘述了鏈反应的三种基本类型——直鏈反应、支鏈反应和退化支鏈反应。对于在各种情况下鏈反应的控制問題作了詳尽的理論上的分析。这些理論在实际应用上有着非常广闊的前途。例如，我們知道丁烷在目前一般还是用来作为燃料燒掉的，虽然亦曾有很多科学家都想从丁烷的氧化来得到重要产物，但它們都在气相中  $300^{\circ}\text{C}$  时进行氧化，結果大部分都变成了  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。因此教授提出了丁烷的加压液相氧化法，使反应温度大大降低。并且还采用气相引发剂的短暫引发方法，使反应時間大大縮短。結果几乎可使丁烷全部氧化成  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ，前者为人造纖維的重要原料之一，

后者在石油工业中作为溶剂。又例如书中提到的如何防止食用油脂、潤滑油以及汽油等氧化的問題，也都有着重要的实际意义。书中第三章討論自动催化反应，因为这是化学动力学中經常碰到的一类反应；同时又由于它在形式上往往易与鏈反应混淆起来，因此在这里也立了簡短的一章。最后第八、第九两章是討論燃燒問題。第八章詳細地討論了热爆炸理論，使我們可能根据动力学数据和热学数据来計算某一体系的爆炸温度和压力，为防爆問題提供了理論根据。第九章討論火焰傳播理論及其发展，詳細推导了正常燃燒速度公式及其与化学动力学間的关系。这两章和国防工业和火箭技术都有密切的联系。另外，第一、第二和第七章是化学动力学中一般的基本理論，书中也都作了严格的分析。

本书可以作为高等学校化学动力学專門化教学和从事于这方面研究工作的参考书。

在本书翻譯过程中；为了使讀者更易閱讀，我們对原稿的某些个别地方曾作了适当的补充說明；在某些叙述次序方面也略有更动；还补作了原稿中所缺的部分插图。但这些都未經教授最后审閱，因此书中如有錯誤或不妥之处，当由我們負責。

本书在翻譯过程中曾淑兰同志給了我們不少帮助，在此我們表示衷心的謝意。同时我們也感謝朱佩智，李全芝，强連庆，鍾万必，沈春鑑，陆寿蘊，李鉄玖，陈文樞，卢文斌等同志曾对譯稿提出寶貴的意見，李国炎同志为本书繪制了大量的图表。

譯 者 1961年6月

# 目 次

|     |                  |     |
|-----|------------------|-----|
| 第一章 | 基本化学过程 .....     | 1   |
| 第二章 | 简单反应动力学 .....    | 28  |
| 第三章 | 自动催化反应 .....     | 62  |
| 第四章 | 直鏈反应 .....       | 67  |
| 第五章 | 支鏈反应 .....       | 93  |
| 第六章 | 退化支鏈反应 .....     | 115 |
| 第七章 | 气体接触反应动力学 .....  | 130 |
| 第八章 | 热自燃(热爆炸理論) ..... | 136 |
| 第九章 | 火焰正常傳播理論 .....   | 165 |

# 第一章 基本化学过程

我們知道,化学方程式一般只表明了反应物与产物之間的物质不灭的关系,而并不表示反应进行的实际过程。实际上,一般的化学反应都是比較复杂的,也就是說,它是由許多基本过程所組成的,因此,为了最終地达到控制化学反应的目的,我們必須研究化学反应实际发生时的各种基本过程和研究这些基本过程的类型問題。

## 第一节 双分子反应

均相化学反应的基本过程可以按参加基本反应的质点数来划分。

由一个、二个或三个质点参加的基本反应分別地被称为单分子、双分子和三分子反应。

实际上我們經常遇到的均相基本反应也只有这三类。超过三质点参加的反应往往不是以一次作用来完成,而是由几个单分子、双分子或三分子反应所組成的。

在上述三类基本反应中,最普遍的是双分子反应,并且要解釋单分子和三分子反应,也需要引用双分子反应理論的概念,因此我們下面先討論双分子反应。此外也必須特別研究一下单分子反应的問題,因为这一最簡單的基本反应,却似乎也有着較复杂的反应机理。

### I. 双分子碰撞理論

和其他类型的基本反应一样,双分子反应除了可以应用碰撞理論外,也可以用活化絡合物的方法来进行研究。但是碰撞理論,的发展早于活化絡合物理論,并在研究双分子反应方面已获得了

1102607

广泛的应用。虽然它在理論上不甚严格,但由于它的概念比較直觀形象,所用数学亦較簡單,因此迄今仍未失去其重要意义。

按照碰撞理論,当反应分子相互碰撞时,如果它們具有克服反应势垒的足够能量,并且碰撞时又是相互按一定方向行进的,那就会发生化学作用。

因此根据碰撞理論,双分子反应的反应速度也就等于: 具有克服反应势垒的足够能量,且相互按一定方向碰撞的那些反应分子,在单位時間、单位体积內的碰撞数目。

在本节中,当我们研究二个分子  $A$  和  $B$  的碰撞过程时,我們把它們看成是具有半径  $r_A$  和  $r_B$  的二个球。当然,二个真实分子相接触的概念并不象二个球碰撞的那样确切。实际上我們只可以

說,分子接近到这样的距离,以致在它們之間产生了非常强烈的斥力。图 1-1 表示了此二分子在相互碰撞时的情况。

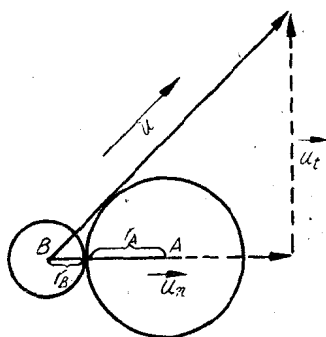


图 1-1 双分子碰撞模型

現在我們在与其中一个分子(例如  $A$ )有关的坐标系統中来进行討論。假設分子  $B$  在此坐标系統中的运动速度(即  $B$  对  $A$  的相对运动速度)为向量  $\vec{u}$ 。如图 1-1 所示,  $AB$  是相互接触时連接二分子中心的直線。

再以  $\vec{u}_n$  表示  $\vec{u}$  在  $AB$  方向上的投影(速度的垂直分量),而  $\vec{u}_t$  则为  $\vec{u}$  在垂直方向的投影(速度的切綫分量)。

当分子相互接近时,决定分子間彼此滑动的分量  $\vec{u}_t$  将能保持它原有的大小,而其相应的动能  $\frac{m u_t^2}{2}$  不会发生本质上的变化。

与此相反,当分子接近时,  $\vec{u}_n$  不再保持原有的大小,而其相应的动能  $\frac{m u_n^2}{2}$  将轉变为位能。

当二分子相互碰撞而由上述  $u_n$  所轉变的位能还不足以克服反应势垒时,所积聚的位能可以重新轉变为向相反方向运动的动

能, 即  $B$  分子按原来碰撞时的角度从  $A$  分子反射回去, 发生了  $A$  分子和  $B$  分子间的弹性碰撞。但当相互碰撞时, 如果所积聚的位能足够克服化学反应的势垒, 则将发生有化学作用的非弹性碰撞。因此, 这种非弹性碰撞只有在速度垂直分量  $\vec{w}_n$  所引起的动能  $\frac{mw_n^2}{2}$  大于按一个分子计算的反应势垒, 即大于反应活化能 ( $E_a$ ) 时, 才有可能 (图 1-2)。

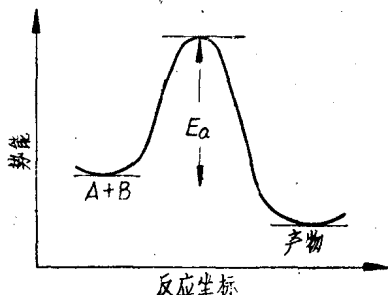


图 1-2 沿反应坐标的势能曲线

这一条件是近似的, 因为除了前进运动的动能外, 相互碰撞的分子还具有转动能和振动能。它们也能转变为位能而有利于克服势垒。与此相反, 在相互碰撞时, 一部分动能 ( $\frac{mw_n^2}{2}$ ) 也可能转变为转动能或振动能, 使化学反应不能实现。但是我们可以利用公式

$$\frac{mw_n^2}{2} > E_a \quad (1-1)$$

作为推导双分子反应速度方程式的第一个近似条件。

## II. 碰撞截面

我们计算在 1 立方厘米体积内每秒钟有多少个半径为  $r_A$  和  $r_B$  的  $\frac{mw_n^2}{2} > E_a$  的  $A$ 、 $B$  分子进行碰撞。为了区别于每秒钟 1

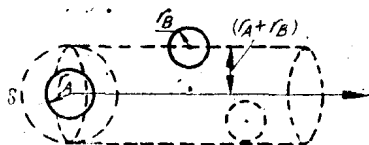


图 1-3 碰撞截面和碰撞数的计算模型

立方厘米内  $A$ 、 $B$  分子的总碰撞数  $z$ , 我们称它为活化碰撞数  $z_a$ 。

在碰撞时, 两个分子的中心相距为  $r_A + r_B$ 。因此  $A$  和  $B$  的相互碰撞, 可以看成  $B$  的质点中心和假想的半径为  $r_A + r_B$  的球  $S$  的碰撞 (图 1-3)。以后我

們把該球的截面积  $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$  称为碰撞截面。

$A$  分子与  $B$  分子的碰撞截面可表示为单位時間內  $A$  分子和在某一定方向运动的  $B$  分子的碰撞数与由  $B$  分子所組成的流值(即单位時間內通过与  $B$  分子流束垂直的单位面积的  $B$  分子数)之比。

由图 1-3 可見,单位時間內  $A$  分子与在某一定方向运动的  $B$  分子的碰撞数,等于单位時間內由球  $S$  所扫过的体积內的  $B$  分子数。而在時間  $t$  內,球  $S$  扫过的体积等于  $\sigma l$ , 其中  $l = u_B t$ , 因此

$$\frac{A \text{ 分子与在某一定方向运动的 } B \text{ 分子的碰撞数}}{t} = \frac{\sigma l \frac{n_B}{V}}{t}$$

式中  $\frac{n_B}{V}$  为  $B$  分子的濃度。

$$\frac{\sigma l \frac{n_B}{V}}{t} = \frac{\sigma \frac{n_B}{A}}{t}$$

$A = \frac{V}{l}$  为与  $B$  分子流束垂直的面积, 因此

$$\sigma = \frac{A \text{ 分子与在某一定方向运动的 } B \text{ 分子的碰撞数}}{t} \cdot \frac{\frac{n_B}{A}}{\frac{n_B}{V}}$$

即碰撞截面等于单位時間內  $A$  分子和在某一定方向运动的  $B$  分子的碰撞数与由  $B$  分子所組成的流值(即单位時間內通过与  $B$  分子流束垂直的单位面积的  $B$  分子数)之比。

碰撞截面也可直观地看成为圓筒的底面积, 而与  $A$  分子碰撞的  $B$  分子的中心則在此圓筒內运动(如图 1-3 所示)。假如认为在  $A$  分子附近运动的  $B$  分子的軌道不发生变形, 則在按一定方向运动的  $B$  分子的总数中, 只有那些中心处于圓筒中的  $B$  分子始能与  $A$  分子相碰(此圓筒的半径为  $r_A + r_B$ , 軸的方向与运动方向平行, 且通过  $A$  分子的中心)。因此在这情况下, 碰撞截面即为  $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$ 。

但当进一步研究时, 我們必須考虑当  $B$  分子接近  $A$  分子时  $B$  分子軌道的变形。

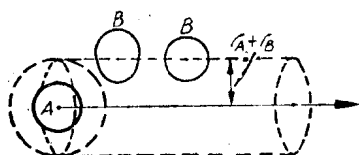


图 1-4  $A$ 、 $B$  分子有吸引力时  
 $B$  分子軌道的变形

若  $A$ 、 $B$  分子間有吸引力, 則由于軌道的变形, 不仅是那些重心落在半径为  $r_A + r_B$  的圓筒內的  $B$  分子会与  $A$  碰撞; 并且还会有另外一些分子与  $A$  发生碰撞。这些分子的重心虽然没有落在圓筒內, 但由于吸引力的作用而变形, 結果也能与  $A$  分子发生碰撞(图 1-4)。因此碰撞截面要比  $\pi(r_A + r_B)^2$  为大。很明显, 若  $B$  分子的相对运动速度越大, 則此偏差也就越小, 即  $\sigma$  将是  $u$

的递减函数。当  $u \rightarrow \infty$  时,  $\sigma(u) \rightarrow \pi(r_A + r_B)^2$ 。

与此类似, 假如  $A$  和  $B$  分子之間存在着斥力, 則由于  $B$  分子軌道在  $A$  附近发生

变形的结果,部分  $B$  分子虽其中心落在半径为  $r_A + r_B$  的圆筒内,但不与  $A$  分子发生碰撞。这样,碰撞截面就比  $\pi(r_A + r_B)^2$  为小了。在此情况下,截面将随着相对运动速度的增加而变大,即  $\sigma(u)$  将是  $u$  的递增函数。当  $u \rightarrow \infty$  时,  $\sigma \rightarrow \pi(r_A + r_B)^2$ 。

$\sigma(u)$  函数的具体形式很复杂,只有知道了  $A$  和  $B$  相互作用的规律后,才能计算出来。因此一般就认为:

$$\sigma = \pi(r_A + r_B)^2,$$

即  $\sigma$  不依赖于运动速度。

气体分子的  $\sigma$  值可由气体的粘度  $\eta$  来计算,因为根据气体分子运动论

$$\eta = \frac{Mu}{3\sigma N} \quad (1-2)$$

式中  $M$  为气体分子的分子量;  $N$  为阿佛加德罗常数;  $\sigma$  为气体分子的相互碰撞截面,即等于  $\pi(2r)^2$ , 因而

$$r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Mu}{3\pi N \eta}} \quad (1-3)$$

$A$  和  $B$  分子相互碰撞的碰撞截面等于:

$$\sigma_{AB} = \pi \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{M_A u_A}{3\pi N \eta_A}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{M_B u_B}{3\pi N \eta_B}} \right]^2 \quad (1-4)$$

对于液体或固体,由于分子处于密堆积状态,则我们可以足够准确地(对化学动力学来说)来估计  $\sigma_{AB}$  的数值。一个克分子液体或固体所占的体积(克分子体积)等于  $\frac{M}{\rho}$ , 此处  $\rho$  为物质的密度(克/立方厘米)。由几何学得知,在密堆积的情况下,每个半径为  $r$  的球,其所占的体积为  $\frac{8r^3}{\sqrt{2}}$ , 因此

$$\begin{aligned} \frac{M}{\rho N} &= \frac{8r^3}{\sqrt{2}} \\ r &= \frac{1}{2} \sqrt[3]{1.41 \times 1.66 \times 10^{-24} \frac{M}{\rho}} \\ &= 0.665 \times 10^{-8} \left( \frac{M}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (1-5)$$

而相互碰撞截面等于:

$$\sigma_{AB} = 1.39 \times 10^{-16} \left[ \left( \frac{M_A}{\rho_A} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \frac{M_B}{\rho_B} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2 \quad (1-6)$$

### III. 活化碰撞数目

我們还是从图 1-3 来进行計算。

在球面  $S$  上設想分出一块无限小的相当于立体角  $d\omega$  的面积  $d\sigma$ , 即:

$$d\sigma = (r_A + r_B)^2 d\omega \quad (1-7)$$

因此要計算总的活化碰撞数  $z_0$ , 首先要算出在  $dt$  時間內, 相对速度的垂直分量在  $u_n$  和  $u_n + du_n$  之間的  $B$  分子与面积  $d\sigma$  撞击的几率  $dz_0$ 。

$$dz_0 = dW_n \frac{dV}{V} \quad (1-8)$$

式中  $dW_n$  为分子的相对速度垂直分量在  $u_n$  和  $u_n + du_n$  之間的几率, 根据馬克士威尔速度分布定律:

$$dW_n = \left( \frac{m^*}{2\pi KT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m^* u_n^2}{2KT}} du_n \quad (1-9)$$

式中  $K$  为波茲曼常数;  $m^*$  为  $A$  和  $B$  分子的对比质量

$$m^* = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

$\frac{dV}{V}$  为  $B$  分子在  $dt$  時間內能够撞击面积  $d\sigma$  的几率。因为  $B$  分子要能在  $dt$  時間內撞击面积  $d\sigma$ , 它必須落在底面积为  $d\sigma$ 、高为  $u_n dt$  的圓筒內, 即必須落在体积  $dV = u_n dt \cdot d\sigma$  內。若体系的总体积为  $V$ , 因此  $B$  分子在  $dt$  時間內撞击面积  $d\sigma$  的几率等于  $\frac{dV}{V}$ 。假如我們討論 1 立方厘米的气体, 即  $V=1$ , 則此几率即等于  $dV$ 。由此:

$$dz_0 = dW_n \cdot dV = \left( \frac{m^*}{2\pi KT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m^* u_n^2}{2KT}} u_n du_n dt d\sigma$$

以式 (1-7) 代入, 則

$$dz_0 = \left( \frac{m^*}{2\pi KT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m^* u_n^2}{2KT}} (r_A + r_B)^2 u_n du_n d\omega dt \quad (1-10)$$

为了計算在 1 秒鐘內某一給定的分子  $A$  与某一給定的分子  $B$

发生活化碰撞的总几率  $z_{a0}$ ，必須对上式中的  $u_n$ 、 $\omega$  及  $t$  进行积分，即：

$$z_{a0} = \left( \frac{m^*}{2\pi K T} \right)^{\frac{1}{2}} (r_A + r_B)^2 \int_0^{4\pi} d\omega \int_0^1 dt \int_{(u_n)_{\text{最小}}}^{\infty} u_n e^{-\frac{m^* u_n^2}{2 K T}} du_n$$

$$= \left( \frac{8 K T}{\pi m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \pi (r_A + r_B)^2 e^{-\frac{m^* (u_n)_{\text{最小}}^2}{2 K T}} \quad (1-11)$$

式中  $(u_n)_{\text{最小}}$  为能够克服反应势垒的活化碰撞所需的最小  $u_n$  值。由条件 (1-1)，

$$\frac{m^* (u_n)_{\text{最小}}^2}{2} = E_a$$

$E_a$  为一个分子的活化能，若对一个克分子的  $E_a$  而言，则 (1-11) 式可写成：

$$z_{a0} = \left( \frac{8 K T}{\pi m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \pi (r_A + r_B)^2 e^{-\frac{E_a}{R T}} \quad (1-12)$$

根据气体分子运动論，分子运动的平均相对速度等于：

$$\bar{u} = \left( \frac{8 K T}{\pi m^*} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{8 R T}{\pi M^*} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中  $M^*$  为相互碰撞分子的对比分子量，因此代入 1-12 式得：

$$z_{a0} = \bar{u} \sigma e^{-\frac{E_a}{R T}} \quad (1-13)$$

現在我們有了某一  $A$  分子与某一  $B$  分子在 1 秒钟內活化碰撞的总几率  $z_{a0}$ ，計算活化碰撞的总数  $z_a$  就很方便了。因为某一給定的  $A$  分子与任何  $B$  分子在 1 秒钟內活化碰撞的总几率等于：

$$n_B z_{a0}$$

$n_B$  为 1 立方厘米內的  $B$  分子数。因此，在 1 秒钟，1 立方厘米內活化碰撞的总数  $z_a$  等于 1 立方厘米中  $A$  的分子数 ( $n_A$ ) 乘上一个  $A$  分子和所有  $B$  分子活化碰撞的总几率 ( $n_B \cdot z_{a0}$ )。即：

$$z_a = n_A \cdot n_B \cdot z_{a0} \quad (1-14)$$

∴ 将 1-13 式代入得：

$$z_a = \bar{u} \sigma e^{-\frac{E_a}{R T}} \cdot n_A \cdot n_B \quad (1-15)$$

必須指出，假如我們对前面 1-10 式中  $u$  的积分不是从  $(u_n)_{\text{最小}}$

而是从 0 开始，則得到的不仅是活化碰撞的几率，而是  $A$  分子与  $B$  分子的任意碰撞几率，我們称此值为碰撞因素  $z_0$ 。因此

$$z_0 = \bar{u} \sigma \quad (1-16)$$

或者 
$$z_0 = \pi (r_A + r_B)^2 \left( \frac{8RT}{\pi M^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-17)$$

由此可知，碰撞因素是 1 秒钟内在 1 立方厘米体积中某二个给定分子相互碰撞的几率。

对不很大的分子来说，碰撞截面大约等于 10 平方埃或几十个平方埃，即约  $10^{-15}$  平方厘米，而相对运动速度一般约为  $10^4 \sim 10^5$  厘米/秒，因此根据 1-16 式，碰撞因素约等于  $10^{-10} \sim 10^{-11}$  立方厘米/秒。

#### IV. 空間因素，按碰撞理論导出的双分子反应速度

根据碰撞理論，若在活化碰撞时，碰撞分子按一定規則彼此定向，則会发生化学反应。碰撞时分子所具有的进行上述反应所需的空間定向几率称为空間因素。假設反应的空間因素为  $P$ ，則每秒钟在 1 立方厘米中所起的化学变化，即化学反应速度  $W$  等于：

$$W = P z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} n_A \cdot n_B \quad (1-18)$$

因为  $P$ 、 $z_0$  和  $E_a$  值和濃度无关，因此双分子反应的反应速度与反应物质濃度的乘积成比例，即双分子反应为二級反应。其速度常数等于：

$$k = P z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1-19)$$

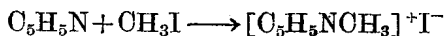
这样，我們由碰撞理論导出了双分子反应速度常数与温度关系的阿累尼烏斯方程式 1-19，式中  $P z_0$  称为指前因子，它不受温度影响，或更准确地說，影响极小。由于  $P$  值按其物理意义总小于 1，因此根据碰撞理論，双分子反应的指前因子不应超过  $10^{-10}$  立方厘米/秒。

双分子反应的速度常数公式 1-19 既适用于气相反应，也适用于液相反应。对于公式 1-18 也是这样，但是由理想气体推导出来

的平均速度  $\bar{v}$  的公式和由此而得的公式 1-16, 就不再适用于液相反应。不过由于在液相和气相中同类分子的运动速度不会有严重的差别, 因此这两公式也可被用来近似地估计溶液中碰撞因素的数量级。

由 1-19 式可以看出, 假如我们测定了几个温度下的速度常数  $k$ , 就可计算出  $Pz_0$  的数值。而在算出活化能后, 则可根据某一温度下的  $k$  值来计算  $Pz_0$ 。

以吡啶在四氯化碳中与碘甲烷反应的动力学为例:



在四个不同温度下测得的速度常数为:

| $t^\circ\text{C}$                                     | 19.9  | 29.9 | 39.9 | 50.0 |
|-------------------------------------------------------|-------|------|------|------|
| $k \times 10^2$ 升·克分子 <sup>-1</sup> ·分钟 <sup>-1</sup> | 0.713 | 1.50 | 3.05 | 5.89 |

图 1-5 表示在阿累尼乌斯坐标中  $k$  对  $T$  的依赖关系。根据所得直线的斜率可以算出显示活化能  $E$ 。

之值。

$$E = 4.57 \times 2.86$$

$$= 13.3 \text{ 千卡/克分子}$$

图中直线的方程式为:

$$\lg k = \lg(Pz_0) - \lg a \cdot \frac{1}{T} \times 10^3$$

$$= \lg(Pz_0) - 2.86 \times \frac{1}{T} \times 10^3$$

因此由直线上任一点的坐标, 例如:

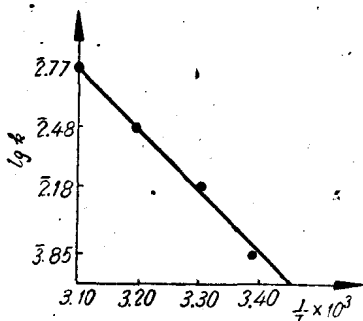


图 1-5 反应  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow [\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3]^+ \text{I}^-$  的速度常数与温度间的关系

$$\lg k = 3.88, \quad \frac{1}{T} \times 10^3 = 3.40$$

$$\text{则可算出: } \lg(Pz_0) = 3.88 + 2.86 \times 3.40 = 7.61$$

$$\text{因此 } Pz_0 = 4.1 \times 10^7 \text{ 升·克分子}^{-1} \text{ 分钟}^{-1}$$

$$= \frac{4.1 \times 10^7}{60 \times 6.02 \times 10^{23}} \text{ 厘米}^3 \text{ 秒}^{-1}$$

即

$$Pz_0 = 1.13 \times 10^{-15} \text{ 厘米}^3 \text{ 秒}^{-1}$$

現在由實驗求得了  $Pz_0$ , 再由 1-16 式算出  $z_0$ , 則可求得反應的空間因素  $P$ 。例如對我們上面所討論的反應: 吡啶的分子量  $M_A=79$ , 密度  $\rho_A=0.98$  克/立方厘米;  $\text{OH}_3\text{I}$  的分子量  $M_B=142$ , 密度  $\rho_B=2.28$  克/立方厘米。因此對比分子量  $M^*$  等于:

$$M^* = \frac{79 \times 142}{221} = 50.7$$

由 1-6 式得碰撞截面等于:

$$\begin{aligned}\sigma &= 1.39 \times 10^{-16} \left[ \left( \frac{79}{0.98} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \frac{142}{2.28} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2 \\ &= 9.5 \times 10^{-15} \text{ 厘米}^2\end{aligned}$$

而由公式  $\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M^*}}$  求得  $35^\circ\text{C}$  (上例反應的平均溫度) 時分子的平均相對速度

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 10^7 \times 308}{3.14 \times 50.7}} = 3.58 \times 10^4 \text{ 厘米/秒}$$

因此根據 1-16 式

$$z_0 = \bar{u} \sigma = 3.58 \times 10^4 \times 9.5 \times 10^{-15} = 3.4 \times 10^{-10}$$

利用上面求得的  $Pz_0$ , 則空間因素  $P$  等于:

$$P = \frac{1.13 \times 10^{-15}}{3.4 \times 10^{-10}} = 3.3 \times 10^{-6}$$

## V. 以活化絡合物法計算指前因子及空間因素

雙分子反應同樣可以用活化絡合物的方法來進行研究。根據此方法, 雙分子反應的指前因子  $k_0$  等于

$$k_0 = \kappa \frac{KT}{h} \frac{z^{**}}{z_A \cdot z_B} \quad (1-20)$$

式中  $\kappa$  為透過系數;  $K$  為波茲曼常數;  $h$  為普朗克常數;  $z_A, z_B$  及  $z^*$  分別為作用物  $A, B$  及活化絡合物的配分函數(單位體積的), 而  $z^{**}$  則為比  $z^*$  少了一個沿分解軸的振動自由度的配分函數。

作用物  $A, B$  及活化絡合物的平動配分函數(單位體積的)可分別按下式進行計算: