

活化能及其计算

夏少武

高等教育出版社

活化能及其计算

夏少武

JY11154124

1653206

高等教育出版社

(京)112号

内 容 简 介

本书系统地介绍了活化能, 内容包括 Arrhenius(阿累尼乌斯)活化能概念的提出、理论解释、对其本质认识的发展以及计算方法。计算方法分为经验计算法、理论计算法, 都比较全面的概述了当前的研究成果。同时搜集了充分的活化能数据。

全书共分五章, 即 Arrhenius 活化能、势能面、活化能的经验计算、键能键级法计算活化能、键强键长法计算活化能。

本书可作为物理化学、化学动力学的教学参考书, 也可供有关专业师生、科研技术人员参考使用。

活化能及其计算

夏少武

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 6.375 字数 130 000

1993 年 3 月第 1 版 1993 年 3 月第 1 次印刷

印数 0001—2300

ISBN 7-04-003631-2/O·1086

定价 3.50 元

前 言

在讨论化学反应速率问题时,活化能是具有重要意义的。其重要性表现在两个方面:一是对活化能概念的认识;二是活化能的数值。

自 1889 年 Arrhenius 提出活化能概念以来,人们在不断探索活化能的本质,经过近一百年的努力,随着对化学反应过程认识的不断深入,对活化能本质的认识也逐渐深刻。我国从 1980 年至 1984 年曾对活化能概念进行了有益地讨论,比较正确地介绍了活化能,其中一些主要论点吸收到本书的第一章。

活化能的数值,在一定程度上表明反应速率常数的大小,因此,在实际应用中它是非常重要的。所以人们一直在寻找简单而快速求得活化能的方法,即通过计算求得活化能。当前,已经研究出一些计算方法。然而,在前几年关于活化能的讨论中,很少涉及这个问题。本人一直想介绍这方面的研究成果,这就是写作本书的主要目的。

应用现有的研究方法从理论上严格计算具体反应的活化能,只能对很简单的反应进行计算,对于较复杂的反应,计算工作遇到了困难。本书第二章初步介绍了这方面的知识。

关于活化能的计算,主要是经验方法。一种是根据实验数据总结出来的经验公式,这些公式简单、实用。虽然难以估

计计算误差,但是选用一些已知活化能的反应,比较计算值与实验值,其结果是非常令人鼓舞的,不足的是只对少数简单反应提出了经验式,本书第三章专门介绍这些内容。另一种是以一定的理论为依据的经验计算方法:键能键级(BEBO)法,键强键长(BSBL)法等。这些方法对几种简单类型反应的计算结果,获得了明显的成功。

计算活化能的方法,虽然只适用于简单反应类型,但是犹如见到曙光就意味着光明的到来一样,它预示着计算活化能的美好前景。

全书插图由郑敦凤同志绘制,在此表示感谢。对陈宗淇教授对本书编写过程的关心,王泽新博士对编写“从头算法”部分给予的协助,作者在此亦深表感谢。

由于本人学识浅薄,本书缺点错误在所难免,欢迎读者批评指正。

夏少武于青岛

1989. 6. 6

目 录

第一章 Arrhenius 活化能	1
§ 1.1 活化能概念的提出.....	1
§ 1.2 对 Arrhenius 活化能的理论解释.....	14
§ 1.3 势垒 阈能 活化能.....	29
§ 1.4 非 Arrhenius 型反应的特征.....	33
§ 1.5 负活化能.....	45
§ 1.6 对活化能的认识.....	48
第二章 势能面	54
§ 2.1 势能面的定义.....	54
§ 2.2 双原子分子势能曲线.....	57
§ 2.3 三原子体系势能面.....	68
§ 2.4 势能面的形状及其特征.....	75
§ 2.5 势能面的计算.....	80
第三章 活化能的经验计算	95
§ 3.1 分子分解为自由基反应活化能的计算.....	96
§ 3.2 自由基与分子反应活化能的计算.....	98
§ 3.3 某些分子与分子反应活化能的计算.....	122
§ 3.4 简单评述.....	125
第四章 键能键级(BEBO)法计算活化能	127
§ 4.1 BEBO 法介绍.....	127
§ 4.2 BEBO 法的改进.....	141
§ 4.3 吸附与表面反应活化能的计算.....	146

第五章 键强键长(BSBL)法计算活化能	169
§ 5.1 键强键长(BSBL)法的基本原理	170
§ 5.2 三质点活化络合物的力常数与振动频率	176
§ 5.3 反应速率常数和 Arrhenius 参数	181
§ 5.4 BSBL 法的应用	184
§ 5.5 对 BSBL 法的简单评述	196

第一章 Arrhenius 活化能

§ 1.1 活化能概念的提出

1. van't Hoff 工作的启发

在 Arrhenius 提出活化能概念的许多年前, 人们已经知道, 温度升高常常引起反应速率增加, 对溶液反应曾粗糙地总结出温度每升高 10°C , 反应速率成倍增加的近似规则。在 1878 年英国科学家 Hood^[1], 最早由实验归纳出反应速率常数 k 与绝对温度 T 之间的经验关系式:

$$\lg k = B - \frac{C}{T} \quad (1-1)$$

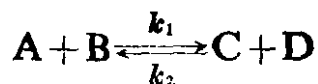
式中 B 、 C 是经验常数。

van't Hoff^[2] 于 1884 年在讨论温度对化学反应平衡常数影响的基础上, 首先对 (1-1) 式作出了初步的理论说明。他曾从热力学严格地导出了描述温度与化学平衡常数 K 之间关系的方程式, 对于溶液反应平衡常数 K 。可写成:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (1-2)$$

在恒容条件下, 式中 ΔU 为体系内能的变化, R 是通用气体常数。

对于可逆反应



K_c 可表示为

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} \quad (1-3)$$

式中 k_1 、 k_2 分别为正逆反应速率常数。将(1-3)代入(1-2)式,得

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (1-4)$$

(1-4)式可分成两个等式,分别属于正逆反应

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{U_1}{RT^2} + I$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{U_2}{RT^2} + I$$

写成一般式为

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2} + I \quad (1-5)$$

式中 A 、 I 在一定温度范围为常数。

(1-5)式就是 van't Hoff 导出的温度与反应速率常数之间的关系式。不过他没有给出 A 的物理意义以及确定 I 的方法,因此当时没能引起人们的重视。Arrhenius 在此式的启发下,根据实验结果,总结出有名的 Arrhenius 公式,提出活化分子与活化能的概念。

2. Arrhenius 活化能

Arrhenius^[3]认为按着 van't Hoff 推导过程,(1-5)式中的 I 是无法确定的。他通过实验观察,发现可以规定 $I=0$, 这一发现具有特殊的意义^[4],使其从中受到启发,于 1889 年提出如下形式的经验公式:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1-6)$$

这就是 Arrhenius 公式。(1-6)式与(1-2)式在形式上很相似,但两者有本质的区别,(1-2)式是理论推导的结果,描述的是化学反应平衡常数与温度之间的关系;而(1-6)式是经验公式,描述的是反应速率常数与绝对温度之间的关系。

当 E_a 是常数时,对(1-6)式积分,得

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-7)$$

取对数,得

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1-8)$$

式中 A 称为指前因子, E_a 称为 Arrhenius 活化能。也称为实验活化能。Arrhenius 认为 E_a 与 A 是由反应本性决定,同反应物浓度和温度无关的常数。通常称 E_a 与 A 为 Arrhenius 参量。由(1-7)式看出 E_a 的单位与 RT 的单位相同,可取 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 A 的单位与 k 的单位相同。对于一级反应 A 的单位是 s^{-1} ,对于二级反应为 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

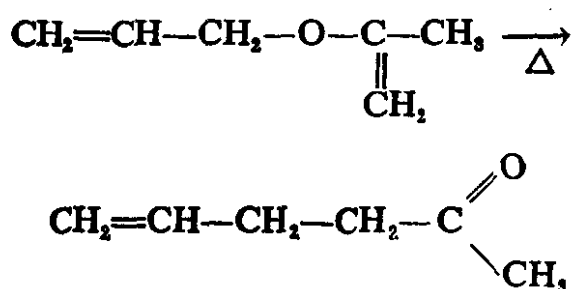
公式(1-6)是微分形式的 Arrhenius 公式(微分式)。常用来比较温度对反应速率常数的影响。由(1-6)式看出, $\ln k$ 随 T 的变化率与 E_a 成正比,即活化能越大的反应,反应速率常数因反应温度升高或降低而引起的变化越大。所以升高温度对活化能大的反应,能够比较显著地增大反应速率常数。

公式(1-7)是指数形式的 Arrhenius 公式(指数式),常用来说明温度对反应速率常数 k 的影响,以及比较活化能 E_a 与指前因子 A ,在决定 k 时所起的作用。因为 E_a 处于指数位置上,所以很容易看出,在一般情况下它是决定 k 的主要因素。

公式(1-8)是对数形式的 Arrhenius 公式(对数式)。经

常用此式,由作图法求 A 与 E_a 。即以 $\ln k$ (或 $\lg k$)对 $\frac{1}{T}$ 作图,所得直线的斜率是 $-E_a/R$ (或 $-E_a/2.303R$)截距是 $\ln A$ (或 $\lg A$)。

例如异丙烯基烯丙基醚受热重排成烯丙基丙酮的反应^[5]:



是一级反应,以 $\lg\left(\frac{p_{\infty}}{p_0} \times 100\right)$ 对 t 作图(图 1.1),由直线斜率求得不同温度的速率常数 k 。再以 $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图(图 1.2),由直线的斜率求得活化能 E_a 为

$$\begin{aligned} E_a &= 1.475 \times 10^4 \text{K} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 122.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由截距得指数前因子 A 为

$$A = 5.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

所以得到的 Arrhenius 公式为

$$k = 5.4 \times 10^{11} e^{-\frac{14750}{T}}$$

对于一个反应,进行化学动力学研究,求得 A , E_a 是最基本的工作。

表 1.1~表 1.5,给出了一些反应的 Arrhenius 参数。表中的反应并非都是基元反应,我们只对其中的基元反应进行

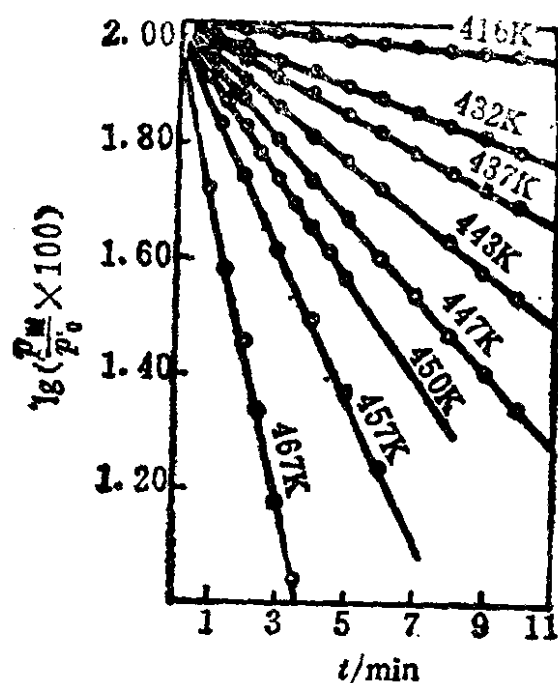


图 1.1 $\lg\left(\frac{p_m}{p_0} \times 100\right)$ 与时间 t 的关系

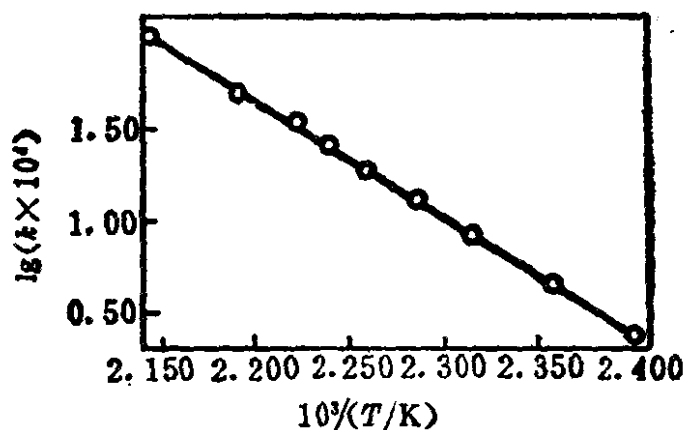


图 1.2 $\lg k$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系

分析。

表 1.1 大多数是单分子反应, 包括分子离解为自由基, 离解为分子, 异构化等反应。这些反应都是强烈吸热的, 具有很高的活化能, 多数在 $150 \sim 380 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 尽管指前因子

非常大($10^{13} \sim 10^{16} \text{s}^{-1}$), 反应速率也是比较慢的, 只有在高温时, 才能有较快的反应速率。

表 1.2~表 1.4 给出的多数是双分子反应, 包括自由基

表1.1 分子离解、异构化反应的 Arrhenius 参数

	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$
分解为自由基		
$\text{C}_2\text{F}_6 \longrightarrow 2\text{CF}_3$	368.2	17.4
$\text{CH}_3\text{OOCH}_3 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{O}$	154.8	15.9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}$	174.9	16.0
$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{N}_2\text{CH}_3$	232.4	17.2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Hg} + \text{C}_2\text{H}_5$	191.2	15.4
分解为分子		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	236.8	13.5
$\text{CF}_2\text{HCl} \longrightarrow \text{CF}_2 + \text{HCl}$	233.5	13.8
$\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{NH} + \text{NH}_3$	184.1	13.2
$\text{CH}_2=\text{CHBr} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HBr}$	301.7	13.8
$\text{Al}(\text{Et})_3 \longrightarrow \text{Al}(\text{Et})_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	125.9	10.9
$\text{CH}_3\text{COOEt} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	200.0	12.5
$(\text{COOH})_2 \longrightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}_2$	125.0	11.9
$\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	103.3	13.7
异构化		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	272.0	15.2
$\text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	160.0	13.6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	272.0	15.4
自由基离解		
$\text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	43.0	15.0
$n\text{-C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}$	158.0	14.6
$\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	167.0	13.0

表1.2 某些自由基再化合反应的Arrhenius参数

	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}))$
$\text{CH}_3+\text{CH}_3\longrightarrow\text{C}_2\text{H}_6$	~ 0	10.3
$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5\longrightarrow\text{C}_4\text{H}_{10}$	~ 8.4	10.2
$\text{CF}_3+\text{CF}_3\longrightarrow\text{C}_2\text{F}_6$	0	10.3
$\text{NO}_2+\text{NO}_2\longrightarrow\text{N}_2\text{O}_4$	0	8.7
$\text{CH}_3+\text{NO}\longrightarrow\text{CH}_3\text{NO}$	0	8.3
$\text{CCl}_3+\text{CCl}_3\longrightarrow\text{C}_2\text{Cl}_6$	~ 0	10.5

表1.3 某些原子或自由基与分子反应的 Arrhenius 的参数

	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}))$
$\text{H}+\text{N}_2\text{H}_4\longrightarrow\text{NH}_2+\text{NH}_3$	29.0	10.0
$\text{H}+\text{CCl}_4\longrightarrow\text{HCl}+\text{CCl}_3$	16.0	9.8
$\text{H}+\text{C}_2\text{H}_6\longrightarrow\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_5$	41.0	11.1
$\text{Cl}+\text{CCl}_4\longrightarrow\text{CCl}_3+\text{Cl}_2$	84.0	10.9
$\text{Cl}+\text{C}_2\text{H}_6\longrightarrow\text{HCl}+\text{C}_2\text{H}_5$	4.2	11.1
$\text{Cl}+\text{NOCl}\longrightarrow\text{NO}+\text{Cl}_2$	4.4	10.0
$\text{Br}+\text{H}_2\longrightarrow\text{HBr}+\text{H}$	72.0	10.9
$\text{Br}+\text{CH}_4\longrightarrow\text{HBr}+\text{CH}_3$	76.6	10.7
$\text{OH}+\text{H}_2\longrightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{H}$	41.8	11.2
$\text{OH}+\text{CO}\longrightarrow\text{CO}_2+\text{H}$	29.3	10.1
$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_6\longrightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5$	23.0	11.1
$\text{CH}_3+\text{CH}_4\longrightarrow\text{CH}_4+\text{H}$	41.8	9.3
$\text{CD}_3+\text{CH}_4\longrightarrow\text{CD}_3\text{H}+\text{CH}_3$	46.9	9.0
$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_6\longrightarrow\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_5$	44.0	8.2
$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_4\longrightarrow\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_3$	41.8	8.3
$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\longrightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	34.3	7.7
$\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{CHO}\longrightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_3\text{CO}$	33.0	9.0
$\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{COCH}_3\longrightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_2\text{COCH}_3$	40.6	8.6
$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_4\longrightarrow\text{C}_4\text{H}_8$	29.0	8.0
$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}\longrightarrow\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$	31.8	8.4
$\text{CF}_3+\text{CH}_4\longrightarrow\text{CF}_3\text{H}+\text{CH}_3$	39.7	8.0
$\text{CF}_3+\text{C}_2\text{H}_6\longrightarrow\text{CF}_3\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5$	32.2	7.7

表1.4 某些分子与分子反应的 Arrhenius 参数

	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}))$
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$	167.5	14.1
$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184.1	10.8
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	180.7	10.6
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	10.5	8.9
$\text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$	84.9	9.6
$\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	209.2	11.4
$\text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{NOCl} + \text{NO}_2$	28.9	8.9
$\text{NO}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$	43.9	9.2
$\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	132.2	10.1
$2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	113.3	12.3
$2\text{NOCl} \longrightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	102.5	10.0
$\text{F}_2 + \text{ClO}_2 \longrightarrow \text{FClO}_2 + \text{F}$	35.6	7.6
$\text{HI} + \text{RI} \longrightarrow \text{RH} + \text{I}_2$		
$\text{R} = \text{CH}_3$	139.7	12.2
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$	124.7	11.6
$\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$	122.2	11.0
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	47.3	7.2
$\text{HBr} + i\text{-C}_4\text{H}_9 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	94.1	7.2
$\text{HCl} + i\text{-C}_4\text{H}_9 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	120.3	8.0

再化合(表 1.2), 原子或自由基与分子的交换或转移反应(表 1.3), 分子与分子的反应(表 1.4)。这些反应的活化能受反应热影响颇大。对于强放热反应, 活化能很低, 对于强吸热反应活化能则比较高, 例如自由基再化合反应是强烈放热的, 活化能几乎接近于零; 交换反应的活化能, 从强放热反应的数 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 到吸热反应的近百 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。指前因子对于原子参与的反应, 典型值在 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间, 对于自由基的典型值为 $18^8 \sim 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间, 两者相差

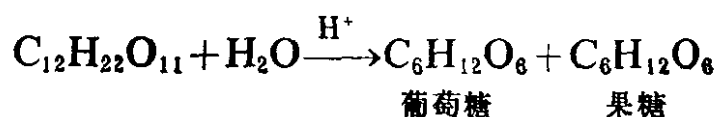
表1.5 叁分子反应的 Arrhenius 参数

	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}))$
$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	-4.6	3.9
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{NOBr}$	~ 16.7	5.0
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NOCl}$	~ 16.7	3.0
$\text{H} + \text{I} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	0	10.3
$\text{D} + \text{D} + \text{M} \longrightarrow \text{D}_2 + \text{M}$	0	10.0
$\text{Br} + \text{Br} + \text{M} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$	0	9.6
$\text{I} + \text{I} + \text{He} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{He}$	1.7	9.2
$\text{I} + \text{I} + \text{Ar} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Ar}$	5.4	8.8
$\text{I} + \text{I} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2$	6.3	9.0
$\text{I} + \text{I} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{CO}_2$	7.3	9.1
$\text{I} + \text{I} + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	7.1	9.9
$\text{I} + \text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3$	11.0	9.6
$\text{I} + \text{I} + \text{C}_6\text{H}_5\text{I} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	10.0	9.9
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{Ar} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{Ar}$	-9.6	6.5
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{Ar} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{Ar}$	-6.7	8.7

1~2 个数量级。分子与分子反应的活化能较高，多数在 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上，指前因子在 $10^9 \sim 10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间。总的说来双分子反应的指前因子数量级在 10^{10} 左右。

三分子反应很稀少，目前只有两种类型反应(表 1.5)，一种是关于一氧化氮的反应，另一种是在第三物质参加下的原子再化合反应。两种类型反应的活化能都很低，有的是负值，前者指前因子很小，低于 $10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，后者为 $10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。总之三分子反应的活化能与指前因子都很小。

为了得出 E_a 的物理化学意义，Arrhenius 对蔗糖水解反应的实验结果



进行了细致地分析。实验发现温度每升高 1 K, 反应速率约增加 15%。可能是由于温度升高、分子运动速度加快和蔗糖溶液的粘度降低, 两者都使分子发生碰撞的机会增多, 而加快反应速率。但是, 按分子运动论计算, 分子运动速度只增加 0.17%, 实验测定结果溶液的粘度只减少 2%, 这与蔗糖水解速率增加 15% 的实验事实不符。也许是氢离子浓度随温度上升而增加, 导致水解反应速率增加。实验表明强酸的氢离子浓度受温度影响很小。到底是什么原因导致温度升高反应速率加快呢?

Arrhenius 假设, 在一个反应体系, 反应物分子转变为产物分子, 中间要经历一个活化分子状态, 只有活化分子才能发生化学变化。活化分子具有比较高的能量。一般分子吸收能量 E_a 才能变成活化分子。活化能 E_a 就是一般反应物分子变成活化分子所需要的能量。由于升高温度, 增加了活化分子的浓度, 所以反应速率增加。

对于正、逆向变化都是基元反应的化学反应, 均可以作类似的分析。如果 $E_{a,f}$ 为正反应的活化能, $E_{a,r}$ 为逆反应的活化能(见图 1.3)。若反应在恒容条件下进行, 则正、逆反应的活化能之差等于体系内能的改变量 ΔU , 也等于反应的热效应 Q_v , 可表示为

$$E_{a,f} - E_{a,r} \xrightarrow{\text{恒容}} \Delta U = Q_v \quad (1-9)$$

由实验观察到, 大部分化学反应, 在一定温度范围, 服从