



Arrhenius 方程应用仍须澄清的问题

贵刊 2008 年 16 卷第 4 期, 2009 年第 17 卷第一期发表了两篇有不同看法的关于 Arrhenius 方程应用问题的论文, 很好, 争论最能激励进步。根据现实情况, 可以说, 该方程的应用仍有误解, 愿借贵刊一点篇幅予以澄清。

人们不会满足现有推进剂的能量水平, 各国专业人士都在努力合成新的含能材料, 业内人士爱称高能材料。从我国高能材料的发展历史看, 差不多每种新含能材料的诞生紧跟而来的是, 该新材料自身的热安定性问题。一开始先看分解温度, 这倒有几分道理, 但"深入"点研究以后, 就要看看其分解活化能了。老是有那么一种习惯看法:"分解活化能高的, 难活化, 比较稳定。"这种观点, 与活化能只能正值, 不能负值的观点, 有异曲同工之处。

持这种观点者, 不是少数。差不多成了不成文的规矩。无独有偶, 有一班专门研究高氯酸铵 (AP) 热分解的世界级权威人士^[1-2], 居然也有类似的想法。影响之大, 可想而知。他们在研究 AP 催化分解时, 测定出纯 AP 的热分解活化能为 125.7 kJ/mol, 加了催化剂亚铬酸铜 (C. C) 后, 其分解活化能提高到 201.12 kJ/mol。众所周知, AP 的热分解速度大幅度提高了, 他们认为这种情况反常。"为了解释活化能高时热分解反应速度反而快这一反常现象, 他们经过进一步研究后发现, HO—Cl 的键能为 202.38 kJ/mol。由此他们认为, 催化剂亚铬酸铜加速了 AP 热分解后的 HClO₄ 的分解反应……因而使 AP 的分解速度加快。"

这样的解释太勉强了。键能是热力学数据, 活化能是动力学数据, 两者并无必然因果关系。HO—Cl 的键能 202.38 kJ/mol 和加了催化剂 C. C 后, AP 分解活化能 201.12 kJ/mol 落在测定误差范围之内, 即使是加了 C. C 的 AP, 常压下其主要分解温度也在 270 °C 以后, 此时, 产生的 HClO₄ 无水, 是很不稳定的化合物, 其分解温度 90 °C^[3], 极短时间内自身就分解掉, 根本就不存在等待 C. C 来催化的问题。让我们退一步说, 把 HO—Cl 键能与加了 C. C 的 AP 分解活化能混为一谈, 把它们之差视为活化能的变化, 那么, 分解速率也仅加快不到 1/4, 与 C. C 成倍加快 AP 分解速率的情况相差甚远。至于 AP 在低温下 (一般指 150 °C 以下) 存在的 NH₄ClO₄ ⇌ NH₃ + HClO₄, 其实在室温下就存在了。而且也不是全可逆过程。曾经有一大批多年未用的工业 AP, 用日本理学电机株式会社的 8088D1 型热分析仪鉴定其是否变质, 结果居然在 AP 的高、低温分解峰之间多出一个放热峰。峰面积不大, 但相当尖锐。抽过真空后此峰消失, 氨气一熏, 此峰又出现。为慎重起见, 还领来一瓶足足保存了近 20 年的 AP 试剂 (AR 级包装完好, 从未开过瓶), 结果完全和工业 AP 重复。还做了好几种其它形式的验证实验, 结果也都非常重复。说明 AP 在室温下长期保存, 就有少量 HClO₄ 分解掉。AP 比 HClO₄ 稳定得多, 270 °C 以后, AP 都快速分解, HClO₄ 将分解得更快。还谈什么催化? 所以, 根本上说, 还是原作者认为"活化能高时热分解反应速度反而快"是"反常现象"。于是, 硬是千方百计找出一点"理由"来解释一番。

其实, 这完全没有必要。从化学动力学观点看, 有、无催化剂的 AP 的热分解反应, 跟"世界上没有两片完全一样的树叶"的规律相似, 前者的活化能变了, 前置因子不可能一点不变。已经是两个反应。比较同温下两个反应速率常数 k_1 和 k_2 , 不管是基元反应还是总体反应。它们的大小并不完全决定于活化能, 从 $k = A \exp(-E/RT)$ 来看, 前置因子的作用往往更为显著。直线 $\ln k_1 \sim 1/T$ 和直线 $\ln k_2 \sim 1/T$ 相交可能性很大。若 $E_1 > E_2$, 则比交点温度更高的温度下, 必定 $k_1 > k_2$; 比交点温度更低的温度下, 必定 $k_1 < k_2$ 。交点的温度位置就决定了"活化能高反应速度常数必定低"观点的适用范围: 交点在 $1/T = 0$ 处时, 它全对了; 交点在 $1/T = 1/T_0$ 时, 它就全错了。当然绝大多数交点在两者之间, 那么, 比交点温度更高时, 活化能高反应快; 比交点温度低更低时, 活化能低反应快。

综上所述, 活化能变高时, 反应速度可以变快, 也可以变慢。不存在什么"活化能高了反应速度不能加快"的金科玉律。

在直线 $\ln k \sim 1/T$ 图中, $1/T$ 有定义范围: $0 < 1/T < 1/T_0$, 超出这个范围的交点无效, 也就是没有交点。情况类似, 读者可自行推导。所以, 活化能是可以正, 也可以负; 活化能变大, 反应速度可以加快, 也可以变慢。具体情况要具体分析。

值得注意的是, 两个 k 的 E 相同, 上述两条直线平行, 并不意味着这两个相同的 E 对两个 k 的贡献相同。为避免误解, 建议把 2009 年第 17 卷第一期中" E 值就是速率常数的指数温度系数而已"作一些修改。变成" E 值就是指定的速率常数的指数式温度系数。除此以外, 最好不要再作更多的联想。"

阿伦尼乌斯方程属于经验公式, 远非尽善尽美。诞生一百多年来, 活化能 E 这一部分, 在科研、生产中发挥重大作用, 可以说是红红火火, 但 A 的这一部分, 却表现得冷冷清清。阿伦尼乌斯对 A 的叙述, 不及活化能清晰明了。 A 在中文里的名字有好几个, 但后面都有"因子"。 A 到底是什么意义? 实际上, 它就是温度无穷高时 k 的极限, 和 k 有相同的物理意义和

量纲,并不是什么因子。它离实际测量温度太遥远了,测定值变动性太大,测不准也就造成应用难,被冷落也就不可避免。另外,活化能随温度变化,活化能与催化剂浓度关系等问题也需合理解决。如何完善 Arrhenius 方程,是未来物理化学家们光荣的任务。

参考文献:

- [1] Jacobs P W M. [C]//11th Sym. (inter.) on Combust., 1967: 457.
 [2] 张仁. 固体推进剂的燃烧与催化[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1991: 159 - 160.
 [3] 化学辞典[M]. 上海: 上海辞书出版社, 1989: 752.

江英武
2009/5/27



《含能材料》2008 年第 3 期被 EI 收录论文

题名	第一作者	出版年卷期页
Al-HMX 混合炸药爆炸场温度的实验研究	李媛媛	(2008) 16 - 03 - 0241 - 03
含 DAAzF 的 HMX 基低感高能炸药研究	李玉斌	(2008) 16 - 03 - 0244 - 03
动压作用下敏化剂对乳化炸药破乳程度的影响	吴红波	(2008) 16 - 03 - 0247 - 04
4,6-双(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基嘧啶(DANTNP)合成工艺改进	贾思媛	(2008) 16 - 03 - 0251 - 03
超细 CL-20 晶形控制技术研究	杨利	(2008) 16 - 03 - 0254 - 04
高纯纳米 HNS 的制备与表征	王晶禹	(2008) 16 - 03 - 0258 - 04
装药车制乳化炸药的试验研究	叶图强	(2008) 16 - 03 - 0262 - 05
DNTF、TNT 和 DNTF-TNT 低共熔物在 RDX 中的结晶动力学研究	周文静	(2008) 16 - 03 - 0267 - 05
含能材料电流点火感度的概率分布研究	王鹏	(2008) 16 - 03 - 0272 - 05
硝酸类烟火输出药的设计与性能研究	蒋新广	(2008) 16 - 03 - 0277 - 03
氧桥多呋喃类化合物爆轰性能预估	葛忠学	(2008) 16 - 03 - 0280 - 05
PETN 和 RDX 在无起爆药雷管中作为激发药的对比性研究	马宏昊	(2008) 16 - 03 - 0285 - 05
非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用 V. 基于 Kooij 公式的理论和数值方法	胡荣祖	(2008) 16 - 03 - 0290 - 05
NATO 角和飞板速度对平板装药干扰射流频率的影响	李如江	(2008) 16 - 03 - 0295 - 04
含改性氯酸钾烟火药剂的安全性研究	钱新明	(2008) 16 - 03 - 0298 - 03
端羟基聚丁二烯与 ϵ -己内酯新型嵌段共聚物的合成与表征	柴春鹏	(2008) 16 - 03 - 0301 - 04
聚乙二醇的非等温结晶动力学研究	党永战	(2008) 16 - 03 - 0305 - 04
四硝基并哌嗪(TNAD)与推进剂组分相容性的 DSC 法评估	严启龙	(2008) 16 - 03 - 0309 - 06
含 CL-20 的 NEPE 推进剂高压热分解特征量与燃速的关联	丁黎	(2008) 16 - 03 - 0315 - 04
铝粉含量和粒度对 NEPE 推进剂燃速影响的模型化	李苗苗	(2008) 16 - 03 - 0319 - 04
一种改性 HTPB 型聚氨酯的力学性能研究	孙捷	(2008) 16 - 03 - 0323 - 04
泄爆导管对容器内粉尘燃爆泄放特性的影响	喻健良	(2008) 16 - 03 - 0327 - 06
介孔分子筛负载 SO_3H 基区域选择性催化硝化邻二甲苯	奚立民	(2008) 16 - 03 - 0333 - 04
氟两相体系与甲苯硝化反应	李瑞军	(2008) 16 - 03 - 0337 - 04
硅钨酸催化下甲苯的选择性硝化	刘丽荣	(2008) 16 - 03 - 0341 - 03
红外热成像技术在云团爆炸测温中的应用	李秀丽	(2008) 16 - 03 - 0344 - 05
HTPE 推进剂研究进展	宋晓庆	(2008) 16 - 03 - 0349 - 04
MeNQ 的合成进展及其在熔铸炸药中的应用	张光全	(2008) 16 - 03 - 0353 - 03
哌嗪化学的研究 第 I 报 哌嗪系列高能量密度化合物合成研究进展	刘玉珠	(2008) 16 - 03 - 0356 - 05