

论化学动力学
和
反应能力的
几个问题

H. H. 謝苗諾夫

科学出版社

54.28
818

论化学动力学和 反应能力的几个问题

H. H. 謝苗諾夫 著

黃 繼 雅 譯

2KS74/12

科 学 出 版 社

1962

Н. Н. СЕМЕНОВ

О некоторых проблемах химической кинетики
и реакционной способности
(Второе переработанное и дополненное издание)

Издательство Академии наук СССР
Москва—1958

內 容 簡 介

原书第一版出版于 1954 年。在 1955 年全苏化学动力学和反应能力学术讨论会后作者收集了世界文献中和苏联科学院化学物理研究所的新的材料，将第一版作了较多的补充，增订再版，新版本较第一版在篇幅上几乎增加一倍，除对原有的三篇作了较多的修改、补充外，还加写了第四篇“支化链式反应和热起燃”。

本书根据大量实验材料对化学动力学和反应能力的一系列重要问题作了总结和讨论，着重阐述游离基链式反应的各个基本作用及各种因素对基本作用的影响以及游离基链式反应、离子反应与分子反应之间的相互竞争及各种因素对它们的影响。作者对反应动力学和反应机理提出了许多新的见解，并初步确定了反应能力与分子结构之间的关系。新增的第四篇中讨论了热起燃的基本概念，链式自燃，链间的正、负相互作用，以及退化支化链式反应的一般概念。

论化学动力学和
反应能力的几个问题

Н. Н. 謝苗諾夫 著

黃 繼 雅 譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经销

*

1962 年 10 月第 一 版

1962 年 10 月第一次印刷

(京) 0001—4,580

书号：2610 字数：456,000

开本：850×1168 1/32

印张：17 3/4 插图：3

定价：3.20 元

序 言

本书第一版已于 1954 年由苏联科学院出版社出版。本书诞生的历史是这样的：苏联科学院化学学部决定于 1955 年举行一次关于化学动力学和反应能力的全苏学术讨论会。我被委托在这个会上作绪论性的报告。在准备报告中，我得出结论：编写和印成一本叙述与所讨论问题有关的文献资料和我个人在这方面的见解的小册子将是有益的。书在 1954 年出版了，并且于 1955 年上半年由同一出版社出版了论文集，其中收集了苏联各个城市的不同作者准备在会上提出的 69 篇报告。讨论会于 1955 年 6 月 20 日至 2 日举行。会上广泛地讨论了本书和论文集的报告中所涉及的问题。会上提出了与化学动力学和反应能力的学说的发展有关的一系列重大问题。

本书在会前出版，印数较少，很快售完，因此需要再版。按照英国 Pergamon 出版社、德意志民主共和国科学院和美国 Princeton 大学的倡议，本书现正译成英文和德文。为了再版，本书内容作了很多补充，收进了世界文献中和苏联科学院化学物理研究所中所得到的新的材料。

此外，书中添了新的第四篇“链式反应的变化”，这篇中也包括热爆炸的一章，书中阐明了在最近 10—15 年来本人和苏联科学院化学物理研究所的同事们所发展起来的基本概念，并且引用了我们根据外国和苏联作者，特别是苏联科学院化学物理研究所的同事们所得到的新的实验材料所作的关于化学动力学，特别是链式反应动力学方面的一些计算。因此，本书在某种程度上属于专著；它不包括反应机理方面的所有工作，所以不是一本手册或教科书，而主要是关于游离基和游离基链式反应的研究。

自从我的前著“链式反应”问世以来已经过了将近四分之一世

紀,化学动力学和鏈式反应的領域已經大大扩充了。在世界文献中关于这些問題出现了大量新的工作,可是在我看来,許多基本問題至今仍然沒有得到足够完滿的解决。这情况絕然不同于物理学中核反应机理方面,特别是1939年发现的鏈式分裂反应的情况,后者在这段期間內已經得到如此出色的闡明。在化学反应机理方面的情況之不能令人滿意,在我看来,是由于各国学者各自从事于某一反应过程的个别的观察,而未安排統一計劃下的全面的研究。現在,这样个别的研究在大多数情况下是完全不够的,而有时对于理論的发展無論对于个别反应的真正机理的闡明或是对于化学动力学和反应能力的共同問題的解决可能是无益的。只有組織物理化学家、有机化学家和无机化学家协同努力,給自己提出大胆的目标——全面研究反应机理即使是基本类型的反应机理的共同問題和与此有关的反应能力的問題——方才可能将化学科学大踏步向前推进。

在这里,正象所有其他問題一样,例如为爭取和平而斗争的政治問題,世界各国科学家的友好协作是必要的。如果本书即使有一点使化学家感到兴趣和引起注意来共同解决化学动力学和反应能力的問題,我将感到莫大的快慰。

最后,我謹向苏联科学院化学物理研究所的同事們 С. С. Поляк, В. И. Веденеев, В. В. Воеводский, Н. С. Ениколопян, Д. Г. Кнорре, Р. В. Колесникова, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман, Н. Д. Соколов, А. Е. Шилов, И. Я. Шляпнотх, Н. М. Эмануэль 以及 И. В. Березин, Л. А. Блюменфельд, А. Н. Праведников, Г. Б. Сергеев, М. И. Темкин, Д. А. Франк-Каменецкий, 表示衷心的謝意;我同他們討論过书中涉及的許多問題,他們也参加了本书第一、二两版中許多章节的編写工作。

Н. Семенов

目 录

序言	vii
----	-----

第一篇 游离基反应(鏈的发展和变化反应)

第一章 单游离基的反应能力	1
1. 游离基反应的基本类型	1
2. 活化能及其实验测定	4
3. 鍵断裂能的实验数据	10
4. 反应活化能与热效应之间的关系	27
5. 游离基和分子的活性	32
6. 計算有机物分子中鍵断裂能的經驗式	47
7. 重鍵上的加成反应	55
8. 游离基的分解反应和 π -鍵能的測定	63
9. 游离基的异构化反应	66
10. 再論取代反应	75
11. 有机反应中极性因素的作用	76
12. 聚合时极性因素的作用	91
参考文献	94
第二章 单游离基反应的竞争	101
1. 各种游离基反应的竞争	101
2. 温度和压力对于諸游离基反应間竞争的影响	105
3. 鏈式反应的最終产物和中间物	114
参考文献	148
第三章 双游离基反应	151
1. 原子轉变成价活泼状态	151
2. O_2 , S_2 , Se_2 分子的反应能力	152
3. 碳原子的二价状态	154
4. 結構复杂的双游离基	155

1463999

5. 双游离基 >CH_2 和 $-\text{O}-$ 的获得及其反应	160
(1) 双游离基 >CH_2	160
(2) 双游离基 $-\text{O}-$	164
6. 双游离基参加链式反应	165
参考文献	171

第二篇 链的引发和终止

第四章 分子的离解和游离基的再化合	173
1. 链式反应的均相引发方法	173
2. 游离基在空间再化合	179
3. 总反应的动力学与链终止特性的关系	186
4. 在液体中游离基的产生及其再化合过程的特性	189
5. 某些杂质对链式反应的减缓作用	191
氢与氯的反应	191
液相中反应的抑制	193
I_2 , NO , NO_2 和 NOCl 的作用	199
参考文献	201
第五章 链式反应受变价离子的引发作用	204
1. 由于电子的转移而生成游离基和离子基	204
2. 用变价离子产生游离基的热力学和动力学特征	207
3. 链式游离基反应受变价离子的引发作用	211
参考文献	216
第六章 链式反应受容器器壁的引发和抑制作用	218
1. 游离基在器壁上的消灭和产生	218
2. 部分量热法	223
3. 器壁上的自由价	226
4. 器壁产生游离基的活泼性的条件	231
5. 在气相中存有杂质时游离基的多相引发	233
6. 分子反应而生成游离基时的多相引发	235
7. 在异相催化反应中应用已发展概念的尝试	237

8. 生物学中的异相催化.....	245
参考文献	248

第三篇 鏈式反应动力学

第七章 鏈式反应与饱和分子間反应的竞争.....	250
1. 鏈式反应和分子間反应中的能量因素.....	251
2. 直接反应速度和鏈式反应速度的比較.....	255
3. 溴代烃的分解.....	275
4. 氯代烷的分解.....	290
5. 烃类的热裂.....	294
6. 影响鏈的长度的因素.....	302
7. 分解过程的基本反应.....	305
8. 饱和分子間反应中游离基的产生.....	316
9. 一些实例.....	317
参考文献	331

第四篇 支化鏈式反应和热起燃

引言.....	335
第八章 热起燃.....	340
参考文献	363
第九章 鏈式自然.....	365
1. 鏈式自然的一般概念.....	365
2. 磷的氧化.....	375
(1) 磷氧化的实验数据	375
(2) 下限的理論	384
(3) 上限的理論	391
3. 硫的氧化.....	397
4. 在磷化氢、甲硅烷、二硫化碳、一氧化碳的氧化和 NOCl_3 分解时 的界限現象.....	398
参考文献	402
第十章 氢与氧混合物的鏈式起燃.....	403

1. 起燃的下限.....	409
2. 诱导期.....	416
3. 下限以上的反应动力学.....	419
4. 起燃的上限.....	442
参考文献	450
第十一章 鏈的相互作用.....	452
1. 鏈間負的相互作用.....	452
2. 鏈間正的相互作用.....	455
参考文献	468
第十二章 退化支化鏈式反应.....	469
1. 引言.....	469
2. 甲烷的氧化.....	480
3. 硫化氫的氧化动力学.....	501
4. 液相中烴类氧化动力学.....	509
5. 烴类和醛类氧化中的某些新現象.....	527
参考文献	533

附 录

附录 I 活化絡合物法.....	537
附录 II 活化能的量子力学計算.....	550
参考文献	561

第一篇 游离基反应

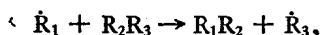
(键的发展和支化反应)

第一章 单游离基的反应能力

1. 游离基反应的基本类型

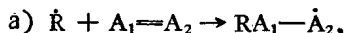
单游离基 (монорадикал) 的反应主要可分为三类:

1) 取代反应:

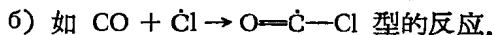


式中 R_1, R_2, R_3 是原子或游离基。我们指出, 大多数研究过的取代反应都属于 R_2 为原子的情况。

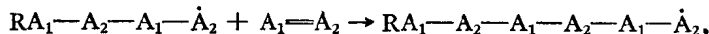
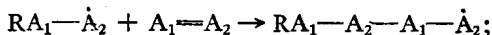
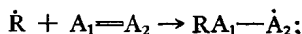
2) 在重键或带未公用电子的原子上的加成反应:



或



a) 型反应的特殊情况就是聚合 (полимеризация):



依次类推。

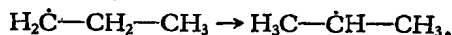
2') 游离基的分解反应(加成反应的逆反应):



或



3) 游离基的异构化反应 (изомеризация), 例如这种类型:



所有这些基本反应 (除了 26 型和 2'6 型的反应以外) 是在原

始粒子中的一个键断裂和一个键形成时实现的。

所有这些过程的速度可用下式表示：

$$w_1 = a_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} (R) \quad (1)$$

(单分子分解反应, 游离基异构化反应);

$$w_2 = a_2 e^{-\frac{\epsilon_2}{RT}} (R)(M) \quad (2)$$

(游离基与分子的双分子反应——取代反应或加成反应)。

速度常数的值是当分子的某一个键被某一个游离基所攻击时分子的反应能力的定量表示。数量 ϵ 是基本作用的活化能, 它表示为了使该反应发生, 反应系统(在单分子反应情况下的分子或游离基, 或在双分子反应情况下所采取的两种反应粒子)必须具有多大的最低能量。

我们以图解表示反应系统的状态, 取横坐标为“反应路程”, 纵坐标为反应系统的势能。那末反应的活化能将决定于能垒的高度, 反应系统应该克服自己道路上的这个能垒。

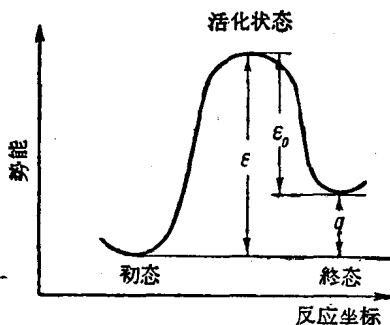


图1 反应时系统势能的变化

如果如图1所示, 反应是吸热的, 那末活化能 ϵ 将由活化势垒高度 (высота активационного барьера) ϵ_0 和终态与初态的能量差 (即反应热的绝对值) 相加而得:

$$\epsilon = \epsilon_0 + |q|. \quad (3)$$

如果反应是放热的 (例如, 与图1所表示的情况相反的过程), 那末活化能就等于

于势垒的高度 ϵ_0 。

逆反应与正反应的活化能之差等于正反应的反应热。

指数前因子 (предэкспоненциальный множитель) a_1 在大多

数单分子反应中的数量级为 10^{13} 秒⁻¹ (被裂断的键的振动频率)。人们推测,游离基的分解与分子的分解在这方面没有差别,对于分子分解反应现在有 M. Polanyi 等人^[1]关于碘化物通过一级反应分解为两个游离基的直接实验数据和 M. Szwarc^[2]关于一系列有机化合物的分解反应的数据;对于这些反应所得到的 a_1 值的数量级为 10^{13} 秒⁻¹。

在双分子反应的情况下,指数前因子 a_2 在数值上常常接近于游离基与分子的碰撞次数 z ,即数量级为 10^{10} 厘米³/秒,或 10^{14} 厘米³/秒·克分子(依浓度表示成什么单位而定)。

可是,实际上即使起碰撞的粒子的能量大到足以克服活化势垒的程度,也并非游离基与分子的每次碰撞都会引起反应,因此 $a_2 = fz$, 其中 f 是所谓位阻因素(通常是小于1的数值)。对于许多取代反应而言 f 在 0.1—1 的范围内变动。近来发表了許多材料(主要是 E. W. R. Steacie 及其同事们的工作^[3-5])表明,对于游离烃基和 H 原子与脂肪烃的某些取代反应, f 值的数量级为 10^{-3} — 10^{-4} 。可是,关于位阻因素值的问题对于这些反应而言不能认为已经彻底解决了。诚然,法拉第学会在 1952 年 9 月召开的关于游离基的讨论会上就已经报告了结果互相矛盾的实验工作。例如,对于反应 $H + C_2H_6$, 按照 M. R. Berlie 和 D. J. Le Roy^[6] 的实验,其活化能为 6.8 千卡/克分子*,而位阻因素 $f = 4.8 \times 10^{-3}$ 。对于同一反应($D + C_2H_6$), B. de B. Darwent 和 R. Roberts^[7] 测得 $s = 9$ 千卡,而 $f = 0.6$ 。以后我们将采用后一个数据,因为我们看不出在取代反应中存在很小的 f 值有何特别理论根据**。

游离基或原子在双键上的加成反应,例如 $H + CH_2=CH_2 \rightarrow$

* 以后简写“千卡”,意即“千卡/克分子”。

** 近来出现了很多有关游离基取代反应的工作,在这些工作中,作者们引用位阻因素值 10^{-3} — 10^{-4} 。可是由实验只能测得指数前因子等于位阻因素与双分子碰撞数之乘积。而在计算碰撞数时一般是按照与相应的分子类比而采取游离基的气体运动截面积,这可能引入很大的误差。取代反应中位阻因素的较低值,除了 A. Д. Степухович^[8] 的工作外,都没有理论论证。可是,在我们看来, A. Д. Степухович 在计算时也作了若干根据不足的假定。

CH_3-CH_2 ，其特征显然是經常有很小的位阻因素值，其数量級为 $10^{-3}-10^{-5}$ （許多直接和間接的實驗数据都指出这一点）。基于活化絡合物（активированный комплекс）的統計理論的理論处理对于这类反应也得出很小的 f 值。問題在于活化絡合物在这里（与取代反应相反）不再分解，它的熵小于初态的熵。 f 值的微小性也可以从与加成反应平衡常数的对应数值相类比而得出：对我們的計算來說，平衡常数可以被足够精确地表示成 $K = Ae^{-Q/RT}$ 的形式。对于 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 型的反应的平衡， A 值（近似地等于 10^{27} ）等于分解反应速度常数的指数前因子 a_1 与加成反应速度常数的指数前因子 a_2 之比： $10^{27} = \frac{a_1}{a_2}$ 。按照实验 $a_1 \simeq 10^{13}$ 秒 $^{-1}$ ，那末 $a_2 \simeq 10^{-14}$ ，由此得出 $f \simeq 10^{-4}$ 。可以推测，对于类似于分子加成反应的游离基加成反应，空間因素是不大的。

我們来注意一下这种情况，即在压力近于常压的气相中，单分子分解反应和异构化反应應該比双分子的取代反应或加成反应快得多，如果两者的活化能和温度相同的話。实际上，单分子反应速

度等于 $w_1 \simeq 10^{13} e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} c$ ，双分子反应速度为 $w_2 \simeq 10^{-10} e^{-\frac{\epsilon_2}{RT}} c^2$ ，式中 c 表示 1 毫升中的分子数目，它在 $P = 1$ 大气压时約等于 10^{19} 。那末当 $\epsilon_1 = \epsilon_2$ 时，則

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{10^{13}}{10^{-10} c} = \frac{10^{13}}{10^{-10} \times 10^{19}} = 10^4,$$

就是說，在上述条件下单分子反应进行比双分子反应快 10^4 倍。

2. 活化能及其实驗測定

我們現在轉过来討論速度常数表示式的第二个因子，即 $e^{-\frac{\epsilon}{RT}}$ 項。这个因子的大小决定于活化能 ϵ 的数值。正如我們已經看出，后者在放热反应的情况下等于活化势垒的高度 ϵ_0 。对于游离基与分子的反应及游离基的分解反应， ϵ_0 通常小于 10 千卡，而且

常常为3—6千卡。强烈吸热的游离基反应的活化能可能有较大的数值。真的, 烃基脱下H原子的分解反应(例如, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$)有近40千卡的活化能。这些反应是吸热的, 并且需要化费近38千卡的能量。按照方程式(3), $\epsilon_0 = \epsilon - |q|$, 那末对于这些反应来说, 活化势垒不大, 只等于 $\epsilon_0 = 40 - 38 = 2$ 千卡。事实上, 由实验直接测得^[7,9,10], 相反的H原子加至烯烃双键上的放热加成反应只需要很小的活化能, $\epsilon_0 = 2-4$ 千卡。

吸热反应 $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ 需要活化能 $\epsilon = \epsilon_0 + |q| = 17.6$ 千卡; 由此求得 $\epsilon_0 = 17.6 - |q| = 17.6 - 16.4 = 1.2$ 千卡 ($q = -16.4$ 千卡)。

表1中引用了H原子与各种分子的放热反应的实测的 ϵ_0 值。表2, 3, 4和5中引用了某些已研究过的游离基与分子的取代反应的实测活化能 ϵ_0 以及这些反应的热效应 q 的计算值。

测量游离基的基本反应的活化能是很困难的问题, 较之分子间反应的总活化能的测量难得无可比拟。游离基是很不安定的粒子, 由于在器壁上或在空间(容器内部)再化合而很快消失, 所以很难保持游离基的浓度不变, 也很难测定其浓度, 特别是在气相中。

大家知道, 为了获得游离基通常采用放电、紫外光照射、某些化合物的热分解(例如过氧化物的分解)等方法。游离基浓度的直接定量测定是极其困难的问题, 特别是因为游离基的浓度通常很小。由于这个原因, 关于游离基的浓度和游离基反应速度必须接受安定的反应中间物或最终产物之生成速度的概念。

通常与游离基和分子的主要反应同时进行着副反应, 副反应是和由于主要反应而生成的那些次生游离基的反应有关的。

所有这些原因使得活化能的实验测定成为很困难的问题, 只在很个别的情况下(主要是在最简单的游离基反应时)才能解决。对于其中某些反应测得的活化能还是有很高的精确度(精确到 $\pm 0.5-1$ 千卡)。在另一些情况下, 不同的作者对于同一个反应测得的活化能会相差2—3千卡。

表 1 由氢原子参加的若干基本反应的热效应和活化能

反 应	q , 千卡	ϵ_0 , 千卡	引用文献
$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$	+ 2	13	[11]
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	+ 5	9.5	[5]
$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + \text{异-C}_3H_7$	+13	8.5	[5]
$H + C(CH_3)_4 \rightarrow H_2 + CH_2C(CH_3)_3$	+ 4	9.3	[5]
$H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO$	+18	6	[12]
$H + CCl_4 \rightarrow HCl + CCl_3$	+33.5	3.5	[10]
$H + CHCl_3 \rightarrow HCl + CHCl_2$	+28	4.5	[10]
$H + CH_2Cl_2 \rightarrow HCl + CH_2Cl$	+24	6	[10]
$H + CH_3Cl \rightarrow HCl + CH_3$	+22	8	[10]
$H + C_2H_5Cl \rightarrow HCl + C_2H_5$	+22	8	[10]
$H + C_2H_5Br \rightarrow HBr + C_2H_5$	+20	6	[10]
$H + CH_3Br \rightarrow HBr + CH_3$	+18	3—7	[10]
$D + CH_4 \rightarrow HD + CH_3$	+ 2	11	[10]
$D + C_2H_6 \rightarrow HD + C_2H_5$	+ 5	9	[7]
$D + C_3H_8 \rightarrow HD + \text{异-C}_3H_7$	+13	7.2	[7]
$D + \text{异-C}_4H_{10} \rightarrow HD + \text{叔-C}_4H_9$	+18	6.3	[7]
$H + D_2 \rightarrow HD + D$	0	6.5	[13]
$D + H_2 \rightarrow HD + H$	0	5	[14]
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$	+45	2	[13]
$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	+40	1.2	[13]
$H + I_2 \rightarrow HI + I$	+35	0	[13]
$H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$	+ 1.1	4.5	[13]
$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$	+18	1.2	[13]
$H + HI \rightarrow H_2 + I$	+33	1.5	[13]

表 2 由氢氧基参加的若干基本反应的热效应和活化能

反 应	q , 千卡	ϵ_0 , 千卡	引用文献
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	+16	8.5	[15]
$OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	+19	5.5	[15]
$OH + HCHO \rightarrow H_2O + HCO$	+38	0.5	[16]
$OH + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3CO$	+32	4.0	[16]
$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	+26	7.0	[17]

表3 若干基本游离基反应的热效应和活化能

反 应	q , 千卡	e_0 , 千卡	引用文献
$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3$	0	11.2	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	+ 4	10.4	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{异-C}_4\text{H}_9$	+11.5	8.3	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{异-C}_5\text{H}_{11}$	+13	8.1	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{异-C}_6\text{H}_{13}$	+14	8.1	[3]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\cdot}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	+16	6.9—7.8	[3]
$\text{CH}_3 + \text{异-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	+16	7.6	[3]
$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	+ 4	9.5	[3]
$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	+16	7.9	[3]
$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_4\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_5$	4.0	10.0	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{异-C}_3\text{H}_7$	+11.5	8	[10]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}$	+ 3.6	9.4	[18]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{HCl}_2$	+ 7.8	7.2	[18]
$\text{CH}_3 + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CCl}_3$	+12	5.8	[18]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{Br}$	+ 6	10.1	[18]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CHBr}_2$	+13.3	8.7	[18]
$\text{CF}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{CH}_3$	2	10.3—9.5	[19]
$\text{CF}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	+ 5	7.5	[19]
$\text{CF}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{异-C}_3\text{H}_7$	+14	5.5	[19]
$\text{CF}_3 + \text{正-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{异-C}_4\text{H}_9$	+14	5.1	[19]
$\text{CF}_3 + \text{异-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + (\text{CH}_3)_3\text{C}$	+18	4.7	[19]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}$	+16	7.8	[20]

表4 由氢或卤素原子参加的若干基本反应的热效应和活化能

反 应	q , 千卡	e_0 , 千卡	ϵ , 千卡	引用文献
$H + H_2 \rightarrow H_3 + H$	0	6.2 ± 1		[13]
$D + D_2 \rightarrow D_3 + D$	0	6		[13]
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	- 1.1	5.6		[13]
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	-16.4	1.2	17.6	[13]
$F + H_2 \rightarrow HF + H$	+31	7.5		[13]
$Br + CCl_3Br \rightarrow CCl_3 + Br_2$	- 4	2.0	(6.0)	[10]
$I + C_2H_4I_2 \rightarrow C_2H_4I + I_2$	-11	0?	(12.0)	[21]
$Cl + CHCl_3 \rightarrow HCl + CCl_3$	+13	8		[10]
$Cl + CH_4 \rightarrow CH_3 + HCl$	+ 1	6.2		[10]
$Cl + C_7H_{16} \rightarrow HCl + C_7H_{15}$	+ 8	6		[10]
$Br + CHCl_3 \rightarrow HBr + CCl_3$	-6?	4?	10.0	[10]
$Br + CH_3Br \rightarrow HBr + CH_2Br$	-12?	3.6?	15.6	[22]
$Br + CH_4 \rightarrow CH_3 + HBr$	-18?	0?(1.4)	17.8	[22]
$Cl + Br_2 \rightarrow BrCl + Br$	+ 6	0		[13]
$Cl + BrCl \rightarrow Cl_2 + Br$	5.7	0		[13]

表5 由钠原子参加的若干基本反应的热效应和活化能*

反 应	q , 千卡	e_0 , 千卡	引用文献
$Na + CH_3Cl \rightarrow NaCl + CH_3$	14.5	10.2	[24]
$Na + CH_2Cl_2 \rightarrow NaCl + CH_2Cl$	19.5	8.2	[24]
$Na + CHCl_3 \rightarrow NaCl + CCl_2H$	24.5	6.2	[24]
$Na + CCl_4 \rightarrow NaCl + CCl_3$	29.6	5.0	[24]
$Na + C_2H_5Cl \rightarrow NaCl + C_2H_5$	17	9.7	[10]
$Na + C_3H_7Cl \rightarrow NaCl + C_3H_7$	20	9.0	[10]
$Na + (CH_3)_3CCl \rightarrow NaCl + (CH_3)_3C$	22.5	8.0	[10]
$Na + CH_2=CHCl \rightarrow NaCl + CH_2=CH$	11	10.0	[10]
$Na + CH_2=CH-CH_2Cl \rightarrow NaCl + CH_2=CH-CH_2$	39.5	5.3	[10]
$Na + CH_3Br \rightarrow NaBr + CH_3$	20	5	[10]
$Na + C_2H_5Br \rightarrow NaBr + C_2H_5$	22.7	4.9	[10]
$Na + C_3H_7Br \rightarrow NaBr + C_3H_7$	16.7	4	[10]
$Na + CH_2=CHBr \rightarrow NaBr + CH_2=CH$	17.7	5.8	[10]

* 应该指出, Na 原子与溴代烃的反应数据通常接近于区域的下限(它的方程式是 $e_0 = A - \alpha|q|$), 即接近于直线 I(参看图 2), 或者稍低于直线 I。Na 原子与碘代烃的反应数据经常比区域的下限低得多, 即低于直线 I。