

论化学动力学和 反应能力的几个问题

Н. Н. 謝繆諾夫著

科学出版社

論化学动力学和反应能力的几个問題

H. H. 謝繆諾夫著

黃繼雅 譯

趙立桐

科学出版社

1953

Н. Н. СЕМЕНОВ
О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ
И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Издательство Академии Наук СССР
Москва—1954

內 容 提 要

本書根据大量实验材料对化学动力学与反应能力的一系列重要問題作了总结与討論,其中特別着重在研究游离基連鎖反应,詳細研討了游离基連鎖反应的各个基本作用及各种因素对基本作用的影响;研討了游离基連鎖反应、离子反应、分子反应之間的相互竞争,及各种因素对它們的影响,对反应动力学和反应历程提出了許多新的見解;論述了反应能力的定性概念和定量表示,初步确定反应能力与分子結構間的关系,指出了进一步研究这些关系和建立分子与游离基反应能力理論的途徑,从而进一步發展分子結構的电子理論。

論化学动力学和反应能力的几个問題

Н. Н. 謝穆諾夫 著

黃 繼 雅 譯
趙 立 桐

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)
北京市書刊出版業 業許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华書店总經售

*

1958 年 7 月第 一 版	書号: 1261 印張: 9 3/8
1958 年 7 月第一次印刷	开本: 850×1168 1/32
(京): 0001—2,080	字數: 228,000

定价: (10) 1.70 元

序 言

苏联科学院化学学部在 1954 年組織了一次關於化学动力学和反应能力的学术討論会。在会上預定討論重大的理論問題：反应能力的定性概念与定量的动力学数值——反应速度常数，活化能，位阻因素（стерический фактор）——之間的关系；游离基和离子在化学变化中的作用；介質对化学反应过程的影响的本性；在均相和多相反应中分子活化作用的本性；化学变化的基本类型〔游离基-連鎖反应（радикально-цепная реакция），离子反应（ионная реакция），簡單的分子反应〕和它們的普遍程度；在分子結構理論的基础上建立化学反应理論的途徑等等。

我被委託在这个会上做序論性的报告。編写一个包括所有这些题目的簡要报告是很困难的事。虽然在文献中載有大量關於会議的个别問題的論文和專著，但是任何地方都还没有把这些問題安排成这样普遍的、廣泛的、相互联系的形式。

因此我就面临着收集这些丰富的材料、从一定的观点將它統一和加以說明的任务。同时我只限於研討游离基反应*（радикальная реакция）和連鎖反应*（цепная реакция），仅仅在討論不同类型的反应互相竞争的問題时才提到其他类型的反应——直接的單分子和双分子过程、离子反应、多相催化反应（гетерогенный катализ）。

由於半年工作的結果，收集和分析了很多材料，这些材料就作为本書的基础。在这項工作中，化学物理研究所的許多同事給与我很大的帮助。

* 或分別譯作基式反应和鏈式反应——譯者。

我認为这些材料對於讀者是有益的，特別是能够使討論会的參加者重新回忆起在研究連鎖反应历程和游离基反应历程时所累积的丰富的知識。

本書提出一系列可爭論的問題，因为我在書中不仅限於实验材料的整理，而力求給它一定的解釋，設法寻求在动力学实验数据的基础上进一步發展反应能力学說的现实途徑。实验材料还不够广泛和深入，不足以从中單單得出这里所發展的观点。真理只能由於广泛討論而产生，在討論过程中將拟定可能解决化学基本問題的各种途徑，这个化学基本問題便是反应能力与反应历程学說的进一步發展，即 A. M. 布特列罗夫 (Бутлеров) 学說的繼承和發展。

我在此謹向帮助我完成本書的許多同志表示衷心的感謝：С. С. 保略克 (Поляк)，她在文献的收集、材料的討論、草稿的整理方面做了大量的工作，並且在我参加下写了第二章的第三节；Н. Д. 索科洛夫 (Соколов)，我和他爭論过書中所提到的很多理論問題，在我参加下他写了附录 II，以及帮助我編写第三章；В. В. 伏耶伏德斯基 (Воеводский)，我和他爭論过本書第一篇中很多部分；Н. М. 爱馬努爱尔 (Эмануэль)，我和他討論过第七章的第七节和第四章的第一节；Д. Г. 克諾雷 (Кнорре)，在我和 Н. Д. 索科洛夫参加下他写了第五章；И. Я. 希略宾托赫 (Шляпинтох) 和 Р. В. 科列斯尼科娃 (Колесникова)，他們和我一起写了第三章；М. И. 傑姆庚 (Темкин) 写了附录 I；М. Б. 涅伊曼 (Нейман) 在我参加下写了第八章。

我將感謝讀者們指出書中的缺点和錯誤，以便在再版时加以考慮。

Н. Н. 謝繆諾夫院士

目 錄

序言.....	i
---------	---

第 一 篇

游离基反应(鏈的發展和支化反应)

第一章 單游离基的反应能力.....	1
1. 游离基反应的基本类型.....	1
2. 活化能及其实驗測定.....	5
3. 鍵裂断能的实驗数据.....	10
4. 反应活化能与热效应之間的关系.....	21
5. 游离基和分子的活性.....	25
6. 重鍵上的加成反应.....	41
7. 游离基的分解反应和 π -鍵能的測定.....	50
8. 游离基的異構化反应.....	53
9. 再論取代反应.....	58
参考文献.....	60
第二章 單游离基反应的竞争.....	63
1. 各种游离基反应的竞争.....	63
2. 溫度和压力對於諸游离基反应間竞争的影响.....	69
3. 連鎖反应的最終产物和中间物.....	76
参考文献.....	92
第三章 双游离基反应.....	95
1. 原子轉变成价活潑状态.....	95
2. O_2, S_2, Se_2 分子的反应能力.....	97
3. 碳原子的二价状态.....	98

4. 安定的双游离基	100
5. 双游离基 >CH_2 和 $-\text{O}-$ 的获得及其反应	103
A. 双游离基 >CH_2	103
B. 双游离基 $-\text{O}-$	106
6. 双游离基参加連鎖反应	107
参考文献	114

第 二 篇

鏈的引發和終止

第四章 分子的离解和游离基的再化合	116
1. 連鎖反应的均相引發方法	116
2. 游离基在空間再化合	122
3. 总反应的动力学与鏈終止特性的关系	126
4. 在液体中游离基的产生及其再化合过程的特性	129
5. 某些杂质对連鎖反应的減緩作用	131
氫与氮的反应	131
液相中反应的抑制	133
碘、一氧化氮、二氧化氮和亞硝酸氮的作用	137
参考文献	139
第五章 連鎖反应受变价离子的引發作用	141
1. 由於电子的轉移而生成游离基和离子基	141
2. 用变价离子發生游离基时游离基的平衡濃度	144
3. 連鎖游离基反应受变价离子的引發作用	147
参考文献	152
第六章 連鎖反应受容器器壁的引發和抑制作用	154
1. 游离基在器壁上的消灭和产生	154
2. 器壁上的自由价	159
3. 器壁产生游离基的活潑性的条件	163
4. 在气相中存有杂质时游离基的多相引發	166
5. 分子反应而生成游离基时的多相引發	168

参考文献.....	169
-----------	-----

第 三 篇

連鎖反应、分子反应和离子反应的竞争

第七章 連鎖反应与饱和分子間反应的竞争.....	171
1. 連鎖反应和分子間反应中的能量因素.....	171
2. 直接反应速度和連鎖反应速度的比較.....	174
3. 飽和分子間反应中游离基的产生.....	206
4. 一些实例.....	207
5. 在鎖鏈可能支化时連鎖反应的有利性.....	216
6. 杂质和器壁对連鎖支化反应的抑制作用.....	218
7. 在研究支化連鎖反应时發現的一些新現象.....	220
参考文献.....	226
第八章 溶液中連鎖反应和离子反应的竞争.....	229
参考文献.....	235
第九章 多相催化反应.....	236
1. 离子多相催化反应.....	236
2. 表面催化作用的游离基历程.....	237
3. 与其他多相催化理論的比較.....	246
参考文献.....	247

附 录

附录 I 活化絡合物法.....	249
附录 II 活化能的量子力学計算.....	261
参考文献.....	272
結論.....	273

第一篇 游离基反应

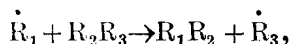
(鏈的发展和支化反应)

第一章 單游离基的反应能力

1. 游离基反应的基本类型

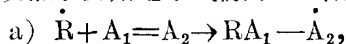
單游离基(монорадикал)的反应主要可分为三类:

1) 取代反应:

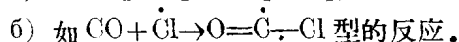


式中 R_1, R_2, R_3 是原子或游离基。我們指出, 大多数研究过的取代反应都屬於 R_2 为原子的情况。

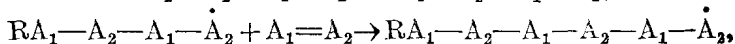
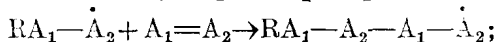
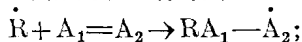
2) 在重鍵或帶未公用电子的原子上的加成反应:



或

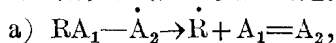


a) 型反应的特殊情况就是聚合(полимеризация):

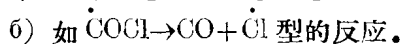


依次类推。

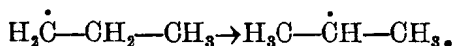
2') 游离基的分解反应(加成反应的逆反应):



或



3) 游离基的異構化反应(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鍵断裂和一个鍵形成时实现的。

所有这些过程的速度可用下式表示:

$$w_1 = a_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} (R) \quad (1)$$

(單分子分解反应, 游离基異構化反应);

$$w_2 = a_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} (R)(M) \quad (2)$$

(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鍵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, 它表示为了使該反应發生, 反应系統(在單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)必須具有多大的最低能量。

我們以圖解表示反应系統的状态, 取横座标为“反应路程”, 縱座标为反应系統的势能。那末反应的活化能將决定於能壘的高度, 反应系統應該克服自己道路上的这个能壘。

如果如圖 1 所示, 反应是吸热的, 那末活化能 ε 將由活化势壘高度 (высота активационного барьера) ε_0 和終态与初态的能量

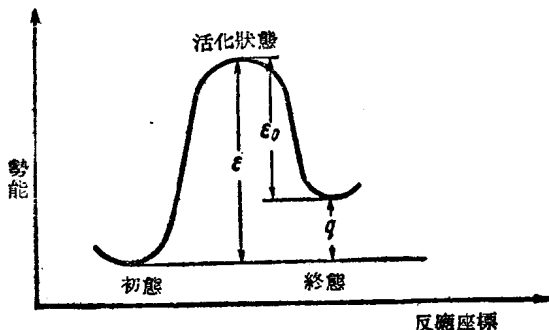


圖 1 反应时系統势能的变化

差(即反应热的绝对值)相加而得:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + |q|. \quad (3)$$

如果反应是放热的(例如,与圖 1 所表示的情况相反的过程),那末活化能就等於势垒的高度 ε_0 .

逆反应与正反应的活化能之差等於正反应的反应热。

指数前因子 (предэкспоненциальный множитель) a_1 在大多数單分子反应中的数量級为 10^{13} 秒⁻¹ (被裂断的鍵的振動頻率)。人們推測,游离基的分解与分子的分解在这方面沒有差別,對於分子分解反应現在有 M. 波雷尼(Polanyi)等人^[1]關於碘化物通过一級反应分解为两个游离基的直接实验数据和 M. 希瓦尔茨(Szwarc)^[2]關於一系列有机化合物的分解反应的数据;對於这些反应所得到的 a_1 值的数量級为 10^{13} 秒⁻¹。

在双分子反应的情况下,指数前因子 a_2 在数值上常常接近於游离基与分子的碰撞次数 z , 即数量級为 10^{-10} 厘米³/秒, 或 10^{14} 厘米³/秒·克分子(依濃度表示成什么單位而定)。

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,也並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 是所謂位阻因素(通常是小於 1 的数值)。對於許多取代反应而言 f 在 0.1—1 的範圍內变动。近来發表了許多材料[主要是 E. W. R. 司蒂西(Steacie)及其同事們的工作^[3-5]]表明,對於游离基和 H 原子与脂肪基的某些取代反应, f 值的数量級为 10^{-3} — 10^{-4} 。可是,關於位阻因素值的問題對於这些反应而言不能認為已經徹底解决了。誠然,法拉第学会在 1952 年 9 月召开的關於游离基的討論会上就已經报告了結果互相矛盾的实验工作。例如,對於反应 $H + C_2H_6$, 按照 M. R. 柏利(Berlie)和 D. J. 雷路(Le Roy)^[6]的实验,其活化能为 6.8 大卡*,而位阻因素

* 从此以后我們簡写“大卡”代替“大卡/克分子”

$f = 4.8 \times 10^{-3}$ 。對於同一反应 ($D + C_2H_6$) B. de B. 达文特 (Darwent) 和 R. 罗伯茨 (Roberts)^[12] 测得 $\varepsilon = 9$ 大卡, 而 $f = 0.6$ 。以後我們將採用后一个数据, 因為我們看不出在取代反应中存在很小的 f 值有何特別理論根据。

游离基或原子在双鍵上的加成反应, 例如 $H + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_3$, 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)。基於活化絡合物 (активированный комплекс) 的統計理論的理論处理對於这类反应也得出很小的 f 值, 因为活化絡合物的熵在这种情况下小於初态的熵。 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: 對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。對於 $C_2H_4 + HBr \rightleftharpoons C_2H_5Br$ 型的反应的平衡, A 值 (近似地等於 10^{27}) 等於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: $10^{27} = \frac{a_1}{a_2}$ 。按照實驗 $a_1 \simeq 10^{13}$ 秒⁻¹, 那末 $a_2 \simeq 10^{-14}$, 由此得出 $f \simeq 10^{-4}$ 。可以推測, 對於類似於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, 即在压力近於常压的气相中, 單分子分解反应和異構化反应應該比双分子的取代反应或加成反应快得多, 如果兩者的活化能和温度相同的話。实际上, 單分子反应速度等於 $w_1 \simeq 10^{13} e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} c$, 双分子反应速度为 $w_2 \simeq 10^{-10} e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} c^2$, 式中 c 表示 1 毫升中的分子数目, 它在 $P=1$ 气压时約等於 10^{19} 。那末当 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ 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, 在上述条件下單分子反应进行比双分子反应快 10^4 倍。

2. 活化能及其实验测定

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。这个因子的大小決定於活化能 ϵ 的数值。正如我們已經看出,后者在放热反应的情况下等於活化势垒的高度 ϵ_0 。對於游离基与分子的反应及游离基的分解反应, ϵ_0 通常小於 10 大卡,而且常常为 3—6 大卡。强烈吸热的游离基反应的活化能可能有較大的数值。真的,烃基脫下 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 大卡的活化能。这些反应是吸热的,並且需要化費近 38 大卡的能量。按照方程式 (3), $\epsilon_0 = \epsilon - |q|$, 那末對於这些反应來說,活化势垒不大,只等於 $\epsilon_0 = 40 - 38 = 2$ 大卡。事实上,由实验直接測得^[7,8,9], 相反的 H 原子加至烯經双鍵上的放热加成反应只需要很小的活化能, $\epsilon_0 = 2-4$ 大卡。

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

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 的計算值。

測量游离基的基本反应的活化能是很困难的問題,較之分子間反应的总活化能的測量难得無可比拟。游离基是很不安定的粒子,由於在器壁上或在空間(容器內部)再化合而很快消失,所以很难保持游离基的濃度不变,也很难測定其濃度,特別是在气相中。

大家知道,为了获得游离基通常採用放电、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。游离基濃度的直接定量測定是極其困难的問題,特別是因为游离基的濃度通常很小。由於这个原因,關於游离基的濃度和游离基反应速度必須接受安定的反应中間物或最終产物之生成速度的概念。

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 , 大 卡	ϵ_0 , 大 卡	引用文献
$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$	+2	13	[10]
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	+5	9.5	[5]
$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + \text{異}-C_3H_7$	+13	8.5	[5]
$H + C(CH_3)_4 \rightarrow H_2 + CH_3C(CH_3)_3$	+4	9.3	[5]
$H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO$	+18	6	[11]
$H + CCl_4 \rightarrow HCl + CCl_3$	+33.5	3.5	[9]
$H + CHCl_3 \rightarrow HCl + CHCl_2$	+28	4.5	[9]
$H + CH_2Cl_2 \rightarrow HCl + CH_2Cl$	+24	6	[9]
$H + CH_3Cl \rightarrow HCl + CH_3$	+22	8	[9]
$H + C_2H_5Cl \rightarrow HCl + C_2H_5$	+22	8	[9]
$H + C_2H_5Br \rightarrow HBr + C_2H_5$	+20	6	[9]
$H + CH_3Br \rightarrow HBr + CH_3$	+18	3—7	[9]
$D + CH_4 \rightarrow HD + CH_3$	+2	11	[9]
$D + C_2H_6 \rightarrow HD + C_2H_5$	+5	9	[7]
$D + C_3H_8 \rightarrow HD + \text{異}-C_3H_7$	+13	7.2	[7]
$D + \text{異}-C_4H_{10} \rightarrow HD + \text{反}-C_4H_9$	+18	6.3	[7]
$H + D_2 \rightarrow HD + D$	0	6.5	[12]
$D + H_2 \rightarrow HD + H$	0	5	[13]
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$	+45	2	[12]
$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	+40	1.2	[12]
$H + I_2 \rightarrow HI + I$	+35	0	[12]
$H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$	+1.1	4.5	[12]
$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$	+18	1.2	[12]
$H + HI \rightarrow H_2 + I$	+33	1.5	[12]

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 , 大 卡	ϵ_0 , 大 卡	引用文献
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	+16	8.5	[14]
$OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	+19	5.5	[14]
$OH + HCHO \rightarrow H_2O + HCO$	+38	0.5	[15]
$OH + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3CO$	+32	4.0	[15]
$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	+26	7.0	[16]

表 3 若干基本游离基反应的热效应和活化能

反 应	q , 大 卡	ϵ_0 , 大 卡	引用文献
$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	0	11.2	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	+4	10.4	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{异-C}_4\text{H}_9$	+11.5	8.3	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{异-C}_5\text{H}_{11}$	+13	8.1	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{异-C}_6\text{H}_{13}$	+14	8.1	[3]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\dot{\text{C}}}} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3$	+16	6.9—7.8	[3]
$\text{CH}_3 + \text{异-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	+16	7.6	[3]
$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{CH}_3 +$ $+ (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	+4	9.5	[3]
$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	+16	7.9	[3]
$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_4\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.0	10.0	[3]
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{异-C}_3\text{H}_7$	+11.5	8	[9]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCl}$	+ 3.6	9.4	[17]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHCl}_2$	+ 7.8	7.2	[17]
$\text{CH}_3 + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CCl}_3$	+12	5.8	[17]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HBr}$	+6	10.1	[17]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHBr}_2$	+13.3	8.7	[17]

表 4 由氫或鹵素原子参加的若干基本反应的热效应和活化能

反 应	q 大卡	E_0 , 大卡	E , 大卡	引用文献
$H+H_2 \rightarrow H_2+H$	0	6.2 ± 1		[12]
$D+D_2 \rightarrow D_2+D$	0	6		[12]
$Cl+H_2 \rightarrow HCl+H$	-1.1	5.6		[12]
$Br+H_2 \rightarrow HBr+H$	-16.4	1.2	17.6	[12]
$F+H_2 \rightarrow HF+H$	+44	7.5		[12]
$Br+CCl_3Br \rightarrow CCl_3+Br_2$	-4	2.0	(6.0)	[9]
$I+C_2H_4I_2 \rightarrow C_2H_4I+I_2$	-11	0?	(12.0)	[18]
$Cl+CHCl_3 \rightarrow HCl+CCl_3$	+13	8		[9]
$Cl+CH_4 \rightarrow CH_3+HCl$	+1	6.2		[9]
$Cl+C_7H_{16} \rightarrow HCl+C_7H_{15}$	+8	6		[9]
$Br+CHCl_3 \rightarrow HBr+CCl_3$	-6?	4?	10.0	[9]
$Br+CH_3Br \rightarrow HBr+CH_2Br$	-12?	3.6?	15.6	[19]
$Br+CH_4 \rightarrow CH_3+HBr$	-18?	0?(1.4)	17.8	[19]
$Cl+Br_2 \rightarrow BrCl+Br$	+6	0		[12]
$Cl+BrCl \rightarrow Cl_2+Br$	5.7	0		[12]

表 5¹⁾ 由鈉原子参加的若干基本反应的热效应和活化能

反 应	q , 大卡	E_0 , 大卡	引用文献
$Na+CH_3Cl \rightarrow NaCl+CH_3$	14.5	10.2	[20]
$Na+CH_2Cl_2 \rightarrow NaCl+CH_2Cl$	19.5	8.2	[20]
$Na+CHCl_3 \rightarrow NaCl+CCl_2H$	24.5	6.2	[20]
$Na+CCl_4 \rightarrow NaCl+CCl_3$	29.6	5.0	[20]
$Na+C_2H_5Cl \rightarrow NaCl+C_2H_5$	17	9.7	[9]
$Na+C_3H_7Cl \rightarrow NaCl+C_3H_7$	20	9.0	[9]
$Na+(CH_3)_3CCl \rightarrow NaCl+(CH_3)_3C$	22.5	8.0	[9]
$Na+CH_2=CHCl \rightarrow NaCl+CH_2=CH$	11	10.0	[9]
$Na+CH_2=CH-CH_2Cl \rightarrow NaCl+CH_2=CH-CH_2$	39.5	5.3	[9]
$Na+CH_3Br \rightarrow NaBr+CH_3$	20	5	[9]
$Na+C_2H_5Br \rightarrow NaBr+C_2H_5$	22.7	4.9	[9]
$Na+C_6H_5Br \rightarrow NaBr+C_6H_5$	16.7	4	[9]
$Na+CH_2=CHBr \rightarrow NaBr+CH_2=CH$	17.7	5.8	[9]

- 1) 應該指出, Na 原子与溴代烃的反应数据通常接近於区域的下限(它的方程式是 $E_0 = A - \alpha|q|$), 即接近於直線 1 (參看圖 2, 第 21 頁), 或者稍低於直線 1. Na 原子与碘代烃的反应数据經常比区域的下限低得多, 即低於直線 1.

通常与游离基和分子的主要反应同时进行着副反应，副反应是和由於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 $\pm 0.5-1$ 大卡）。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大卡。

我们举Л. И. 阿甫拉緬科(Авраменко)和Р. В. 洛連錯(Лоренцо)^[14-16]关于OH基与各种分子反应的活化能的测定工作作为例子。作者採用了В. Н. 康德拉契耶夫(Кондратьев)^[21]及其学派拟定的用来测定OH基的稳定浓度(стаационарная концентрация)的吸收光谱法。

方法的主要思想在于：在水蒸汽中放电会发生游离基OH，如果我们研究某种分子与OH基的反应，那末在放电后的水蒸汽流中混入这种分子，即可根据气流中OH的浓度的减小数值测定反应速度，从而求出反应速度常数。被研究的分子与OH基的反应速度越大，OH浓度减小应该越多。为了观察这个减小值必须创造这样的条件，在这条件下无论在沒有反应时的OH浓度或反应时这个浓度的减小值都可加以测量。

因为此法容許直接观察游离基OH的浓度变化，由水蒸汽放电区域发出的气流中存在其他原子(如氫和氧)並無妨碍。

为了求出反应速度常数，已有估計到OH在容器空間和壁上的再化合反应的計算公式。游离基OH的再化合反应速度常数可以从В. Н. 康德拉契耶夫和М. С. 齐斯庚(Зискин)^[22]以及W. V. 司密斯(Smith)^[23]的实验数据查到。因此，只要对于每个給定的温度测定游离基OH与物質的反应速度常数，而从常数与温度的关系便可求出反应活化能。

游离基OH与氫和一氧化碳^[16]，与甲烷、乙烷、乙烯、乙炔^[14]、