

769724

247
769724
577

四川科学技术出版社

罗孝良 戴元世 许仲康 编译

化学反应速度常数手册

(第二分册)

水溶液中的化学反应速度常数

341
6043
L2

769724

301

化学反应速度常数手册

(第二分册)

水溶液中的化学反应速度常数

罗孝良 戴元声 许仲康 编译

四川科学技术出版社

责任编辑：崔泽海

封面设计：邹小工

化学反应速度常数手册
第二分册

罗孝良 戴元声 许仲康 编译

出版：四川科学技术出版社

印刷：渡口新华印刷厂

发行：四川省新华书店

开本：850×1168毫米 1/32

印张：13.75 插页：2

字数：348(千)

印数：1—10,700

版次：1985年6月第一版

印次：1985年6月第一次印刷

书号：13298·27

定价：4.05元

前 言

化学反应速度常数数据，对化学、化工、及与化学有关的领域和部门是很重要、很基本而又常用的数据，是科学地进行生产，设计[1]和化工研究[2-3][7]必不可少的。高等和中等专业学校的各种化学学科的教学也离不开它。在国防科研、石油化工、化肥、日用化工、医药、合成材料、林产化学、天然气、煤炭、各种矿物的综合利用，以及农业化学和环境保护中，要提高科学性、用理论指导科研、设计和生产，以提高原料利用率，缩短生产周期、生产流程，以达到高产率、高质量、扩大经济效益[4]，化学反应速度常数数据是不可缺少的。正因为这种数据重要，所以几十年来，世界上已有许多化学家从事化学反应速度常数的实验测定工作[5-6]。

而速度常数的测定是与研究复杂化学反应方面的化学动力学的进展紧密结合在一起的。在过去三十至四十年中，研究复杂化学反应的动力学方面显然已经取得重要的进展，不论在气相或液相方面的反应都是如此，特别指出的是在自由基反应方面进步是巨大的，为了对一些基本的化学反应进行定量的研究已经发展起许多不同的研究方法。测定了数千个反应的速度常数数据。

不过这些大量所测的化学反应速度常数数据都很分散地发表在各国的有关杂志上，且以多种文字发表，查找极为不便。并由于种种原因，对同一化学反应，同一温度的反应速度常数，不同的化学家有时却得出不同的测定结果，因此，为找到可靠值，还需查出大量的数据进行比较分析、判断、有时甚至还得进行补充实验，才能最后确定。

为能便于使用和避免不必要的重复研究，急需将这些分散的数据进行审查，整理和汇编。对此，世界各国都很重视，不少权威评值家不断对已发表的数据进行评审。美国政府还成立了专门机构对这些数据进行收集和严格审查，将它们系统化和标准化，并已汇编成册。苏联和其它国家也作了类似的工作。我国在这方面还是个空白。为了满足“四化”发展的需要，我们编译了此手册。它主要是根据美国出版的《Table of Recommended Rate Constants for Chemical Reactions Occurring in Combustion》和《Rate Constants for Reactions of inorganic Radicals in aqueous solution》以及苏联出版的《Константы скорости гомолитических и циклофазных реакций》编译而成。第一本书是在美国能源部、美国国家标准参考数据办公室和国家标准局三家联合主持下，由美国国家标准局化学动力学部、热力学、分子学中心的弗朗西斯·惠特莱主要负责完成。并于1980年由美国商务部部长、副部长、助理部长和美国国家标准局局长签字颁发的。第二本书也是由美国商务部和国家标准局颁发的。第三本书是在苏联科学院化学物理研究所的指导下，由 Е.Т.Денисов 主持，进行了多年努力完成的。该书出版后，很快就被其它国家所翻译出版。所以这三本书的数据都是权威的。本手册即是以这些数据为基础，同时也参考了其他国家出版的资料编译而成。

本书分为三分册：第一分册为气相化学反应速度常数数据（有1800个反应）和速度常数单位换算表；第二分册为水溶液中的化学反应速度常数数据，有数千个反应，其中有离子（包括络离子）的反应、离子自由基的反应、原子及自由基的反应、溶剂化电子的反应，和分子的反应；第三分册为非水溶液中的化学反应速度常数数据（有数千个反应）和速度常数的各种测定方法、溶剂对反应速度常数的影响以及某些类型反应速度常数规律。

本书的完成，不只是我们努力的结果，参加此书抄写、核对工作的还有钟太久（也有翻译）、刘一琳、秦吉龙、杨柱楞工程师等同

志。北京大学化学系孙承鏖教授和四川大学化学系鄢国森、曾宗英、黄枢、肖森等好几位教授也给予了大力支持和热情的帮助。此稿完成后，四川大学中心实验室主任、化学系教授赵华明先生又给予部分审阅。中国化肥学会理事、四川省化学化工学会副理事长尹学进高级工程师又给本书写了书名。1982年来我国参加中美化学化工学会学术交流会的美方代表（美国化学家、美国威斯康辛大学化学博士、西屋电气公司高级工程师，美籍华人）蒋道毅先生也欣然为此书写下了序言。在此一起表示我们的衷心感谢！

由于时间仓促，缺点和错误是难免的。只有在读者使用中，才会在再版时得以纠正。

编 者

一九八三年三月

参 考 文 献

1. 唐有祺, 化学动力学和反应器原理, 25—27页, 科学出版社(北京) (1974)
2. 黄仲涛, 基本有机化工理论基础, 141—250页, 化学工业出版社(北京) (1980)
3. 吉林大学等 物理化学(下册), 人民教育出版社, 35, (1979)
4. 罗孝良, 药学通报(中国药学会编), 17(5):8 (1982)
5. Г.М. Лачков, Ю.М. Жоров, ДАН. СССР., Том.135, NO.5, СТР. 1172—1175 (1960)
6. Г.М. Лачков, Ю.М. Жоров, ДАН. СССР Том.135, NO.6, СТР. 1280 (1960)
7. 许仲康, 合成橡胶工业, NO.3, 198(1983)

目 录

引言	(1)
第一章 离子与分子的氧化还原反应	(8)
第一节 变价金属离子对有机化合物的氧化作用	(8)
第二节 变价金属离子与氧、过氧化物和酞的反应	(14)
第三节 表的编排	(15)
表(I-1)用五价钒离子作氧化剂, 对化合物(RH)的氧化作用 (在水溶液中)	(17)
表(I-2)用三价锰离子作氧化剂, 对化合物(RH)的氧化作 用	(22)
表(I-3)用三价铁离子作氧化剂, 对化合物(RH)的氧化作 用	(24)
表(I-4)用三价钴离子作氧化剂, 对化合物的氧化作用	(27)
表(I-5) _a 在水溶液中, 铈离子作氧化剂, 对第一列化合物 的氧化作用	(34)
表(I-5) _b 在水溶液中, 铈离子(II)作还原剂, 对其它物质 的还原作用	(42)
表(I-6) _a 分子氧对变价金属离子的氧化作用	(43)
表(I-6) _b NO ₂ 对Ti ³⁺ 离子的氧化作用	(46)
表(I-7)在水溶液中, 过氧化氢同离子的反应	(46)
表(I-8)金属离子同过氧化物的反应	(48)
表(I-9) _a 用酞对Fe ²⁺ 离子的氧化作用	(49)
表(I-9) _b 用氮氧化物对Fe ²⁺ 和Fe(CN) ₆ ³⁻ 的氧化作用	(50)
表(I-10)阴离子被氧化的反应(室温)	(50)
第一章 参考文献	(51)
第二章 离子氧化还原反应	(59)

第一节 电子交换反应速度.....	(59)
第二节 离子间的氧化反应速度.....	(60)
表(Ⅱ-1)电子交换速度常数.....	(63)
表(Ⅱ-2)离子间的氧化还原反应速度常数.....	(74)
第二章 参考文献	(176)
第三章 溶剂化电子及离子-自由基的反应.....	(180)
概述	(180)
第一节 溶剂化电子的反应.....	(181)
第二节 离子-自由基的反应.....	(181)
一、各类离子-自由基的反应.....	(181)
二、表的编排.....	(188)
表(Ⅲ-1)室温下,水溶液中,溶剂化电子与分子或自由基 的反应速度常数 k	(188)
表(Ⅲ-2)室温(20℃—25℃)下,水合电子(e_{aq})与离子的反 应速度常数 k	(210)
表(Ⅲ-3) O_2^- 、 $O_2^{\cdot-}$ 及硝基苯衍生物等离子-自由基的反应 速度常数 k	(219)
表(Ⅲ-4)室温下, $CO_3^{\cdot-}$ 与各物质反应的速度常数 k	(221)
表(Ⅲ-5)室温下, $SO_4^{\cdot-}$ 与各物质反应的速度常数 k	(246)
表(Ⅲ-6) SO_2^- 、 SO_3^- 、 $S_2O_5^-$ 、 $S_2O_8^{\cdot-}$ 、 SO_5^- 、 $SeO_4^{\cdot-}$ 和 SeO_3^- 在水溶液中的反应速度常数 k (室温).....	(271)
表(Ⅲ-7)室温下,水溶液中 $PO_4^{\cdot-}$ 的反应的速度常数 k	(278)
表(Ⅲ-8)水溶液中 Cl_2 反应的速度常数 k (室温).....	(290)
表(Ⅲ-9)水溶液中 Br_2 反应的速度常数 k (室温).....	(305)
表(Ⅲ-10)水溶液中 I_2 反应的速度常数 k (室温).....	(319)
表(Ⅲ-11) $(SCN)_2$ 在水溶液中的反应的速度常数 k (室温).....	(321)
表(Ⅲ-12) $NO_2^{\cdot-}$ 等其它离子自由基的反应的速度常数 k (室温).....	(327)
第三章 参考文献	(329)

第四章 原子及自由基的反应和分子反应	(351)
第一节 原子及自由基的取代反应	(351)
一、原子的反应	(351)
二、氧上有自由价的自由基的反应	(351)
三、碳上有自由价基团的反应	(352)
第二节 原子及自由基的加成反应	(352)
一、原子及自由基加成到氧分子上	(352)
二、在 $C=C$ 键上的加成	(352)
三、氢原子和羟基自由基在羰基化合物上的加成	(353)
第三节 原子及自由基的再化合和歧化反应	(353)
一、概述	(353)
二、原子的再化合	(353)
三、烷基自由基及 $RO\cdot$ 自由基的歧化作用和再化合	(354)
四、过氧化氢基自由基 ($HO_2\cdot$) 的反应	(354)
五、氮或锡上有自由价的自由基的反应	(355)
六、不同类型自由基间的反应	(355)
第四节 原子及自由基同离子的反应	(355)
一、概述	(355)
二、氢原子的反应	(355)
三、自由基的反应	(356)
第五节 分子反应	(357)
一、单分子反应	(357)
二、双分子反应	(357)
表(IV-1) 室温(23℃)下, 氢原子反应的速度常数(竞争反应 法中, 在方法之后写出了竞争化合物)	(358)
表(IV-2) 23℃时, 各物质分子中的 H 被羟基自由基提取反 应的速度常数(竞争反应法中, 在方法之后写出了竞争化 合物)	(360)
表(IV-3) pH 为 9, 23℃时, 羟基自由基与化合物中 $C-H$ 键反应的部份速度常数 k_{C-H} (用竞争反应法对 $-ONC_6H_4N$	

(CH ₃) ₂ 作竞争化合物 $k[\text{HO} + \text{ONC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2] = 7.5$ $\times 10^9 [4-124]) \dots\dots\dots$	(375)
表(N-4) 化合物中的 H 或 I 原子被自由基(甲基或过氧化氢) 提取反应的速度常数 $\dots\dots\dots$	(376)
表(N-5) 化合物 RH 的 H 被正丁基自由基正-C ₄ H ₉ ·提取反应 (RH + 正-C ₄ H ₉ · → 正-C ₄ H ₉ + R·) 的相对速度常数, 用竞 争反应法测得 $\left[k_{\text{相对}} = \frac{k(\text{C}_4\text{H}_9\cdot + \text{RH})}{k(\text{C}_4\text{H}_9\cdot + \text{Cu}^{2+})} \right] \dots\dots\dots$	(376)
表(N-6) 原子或自由基在氧上的加成反应 $\dots\dots\dots$	(377)
表(N-7) 原子或自由基在化合物的 C=C 上的加成反应速度 常数 $k \dots\dots\dots$	(378)
表(N-8) 自由基聚合作用中, 链增长速度常数 $\dots\dots\dots$	(379)
表(N-9) 原子或自由基与芳化物加成反应速度常数* $\dots\dots\dots$	(380)
表(N-10) 自由原子和自由基与酮或 CO 的加成作用(用竞争反 应法测定) $\dots\dots\dots$	(382)
表(N-11) 氢原子的再化合反应速度常数 $k_r \dots\dots\dots$	(383)
表(N-12) 烷基自由基自反应的总速度常数 ($k = k_r + k_d$, k_r 为 再化合反应速度常数, k_d 为歧化作用速度常数) $\dots\dots\dots$	(383)
表(N-13) HO·或 RO·自由基自反应速度常数 $k \dots\dots\dots$	(385)
表(N-14) 过氧化氢基自由基自反应速度常数 $k \dots\dots\dots$	(386)
表(N-15) 25℃时, 氮或锡上有自由价的自由基的再化合反应 速度常数 $k, \dots\dots\dots$	(386)
表(N-16) 不同类型自由基间反应的速度常数 $k \dots\dots\dots$	(387)
表(N-17) 在室温(20℃—25℃)氢原子同离子的反应 $\dots\dots\dots$	(387)
表(N-18) 自由基同离子的反应 $\dots\dots\dots$	(395)
表(N-19) 单分子反应速度常数 $k(\text{秒}^{-1}) \dots\dots\dots$	(407)
表(N-20) 胺与过氧化物的反应(反应物消耗法) $\dots\dots\dots$	(410)
表(N-21) ClO ₂ 与胺≡N:间的电子转移反应 (≡N: + ClO ₂ → ≡N ⁺ + ClO ₂ ⁻ ; 反应物消耗法) $\dots\dots\dots$	(410)
表(N-22) 室温下, NO ₃ 或NO ₂ 与分子反应的速度常数 $k \dots\dots\dots$	(412)
第四章 参考文献	

引 言

本分册为水溶液中各种化学反应的速度常数数据手册。共收集了几千个不同情况的反应。每个反应都列有一系列数据。

这些反应包括：水溶液中物质以离子形式参加的反应；以离子-自由基形式参加的反应；以原子或自由基形式参加的反应；以分子形式参加的反应；以及与水合电子的反应。

能溶于水的物质，在水中一般都要解离成离子，因此水中进行的化学反应，绝大多数是以离子状态参加的反应。有的是离子与离子间的反应，如第二章（离子与离子的氧化还原反应）各表。有的是离子同其它物质的反应：有离子同分子的反应，如第一章（离子与分子的氧化还原反应）各表；有离子同离子-自由基的反应，如第三章有关表中的一些反应；也有离子同原子或自由基的反应，如第四章第四节（原子及自由基与离子的反应）各表。

所以，在本书中，有离子参加的反应数据占绝大多数。

溶于水中的物质，在水中不解离而以分子形式参加反应的是少数，而参加反应的所有物质都不解离，全以分子形式起反应的更是极少数，所以本书只有极少数数据为全是分子参加反应的数据，仅第四章第五节（分子反应）各表才是。

在水溶液中，物质以离子-自由基、原子（自由基）或（分子）自由基形式参加的反应也不少。有许多化学反应，究其反应机理讲，由反应物到产物，不是一步完成的。首先，由反应物起反应，生成反应中间体；再由中间体起反应，生成产物。因此，一般写的表观反应式，实际是各分步反应式的总合。在这些反应中间体中，有的比较稳定，寿命稍长；而多数却不大稳定，寿命

较短，有不少甚至是短命中间体（即过渡态）。离子-自由基、原子（自由基）和（分子）自由基即可分别视为寿命长短不等的一种反应中间体。物质在水中起反应时，在不少情况下，要生成反应中间体，再分别由这些中间体进一步起反应。因此，在水溶液中，仍有不少反应是有中间体参加的反应。特别是以离子-自由基形式参加的反应，本书中还比较多。第三章（水合电子的反应及离子-自由基的反应）的各表（表Ⅲ—1除外）都是有离子-自由基参加的反应。以原子或自由基形式参加的反应也不少，第四章第一节至第四节的各表反应都属这类。甚至第三章的表中，也有少数是有自由基参加的反应。

本书中有水合电子参加的反应也有一些，表（Ⅲ—1）反应全是。

本书所引的数据，有的是美国商务部美国国家标准局新近颁发的，有的则是苏联科学院指导审定发表的。这些数据都是1950年至1978年间各国物理化学家测定研究后发表的。在这期间，不少权威评值家又不断对许多数据进行了严格评审，然后再由美国政府审定颁发和苏联科学院指导审定发表的。

使用说明

一、表的编排：

1. 表的分类：

不象第一分册气相反应那样，对于溶液反应，不便将所有反应列在一张表上；因此分成了四十九张表列出。又为了便于查阅，将表按反应类型分编入了各章各节，并在各章各节中分别对该章、节的表给以了必要的说明。（当然，此分类只是基本的，对于表面看来本应属这表的个别反应却归入了另表的情况也是有的。）

2. 各反应所列数据:

同第一分册气相反应一样,水溶液中的反应,同样服从于阿累尼乌斯速度常数表达式:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$
 (此中的 A 为指数前因子,其单位与相应的反应速度常数 k 值的单位相同; E 为此反应的活化能,单位为千卡·摩尔⁻¹; R 为气体常数,等于 1.987×10^{-3} 千卡·度⁻¹·摩尔⁻¹; T 为凯尔文绝对温标的温度数,它与摄氏温度数 $t^{\circ}\text{C}$ 的关系为: $T = t + 273.15$; e 为自然对数的底数。因此,类似一分册表的编排,本书各表中,也将阿累尼乌斯方程中各参数 $\log A$ 、 $T(t^{\circ}\text{C})$ 、 E 、 k (或 $\log k$) 分别立项列出。此外,由于水溶液反应比气相反应复杂,反应速度常数除与温度有关外,还常受溶液离子强度 (μ) 和 pH 影响,有时甚至还要受其它物质存在的影响(见第二章前言),因此各表中又列出有 μ 、pH 或“反应条件”或“反应介质”或“溶剂”等项。此外,为满足读者进一步了解的需要,也列出了其它一些有关的条件,一些反应的速度常数(或速度)表达式,各反应数据的“测定方法”和“参考文献。”测定方法中,当为竞争反应法时,其竞争化合物都列在方法之后。

3. 化学反应编排次序:

各表化学反应编排次序见各相应章节说明。

二、速度常数的求得:

根据各反应所对应的 $\log k$ (及其给定温度)可知道该反应温度下的速度常数 k 或 $\log k$ 。根据该反应所对应的 A 、 E 和 $t^{\circ}\text{C}$ (温度范围)代入阿累尼乌斯方程后,可算出读者所需任何温度下的反应速度常数。(见第一分册引言中“如何计算速度常数”)

三、 k 的单位:

本书中速度常数都采用标准单位,一级反应的单位是秒⁻¹,二

级反应单位是升·摩尔⁻¹·秒⁻¹。对于不愿用标准单位而要用其它单位的读者，可用类似一分册附录中的“速度常数单位换算表”的方法换算成其它单位。

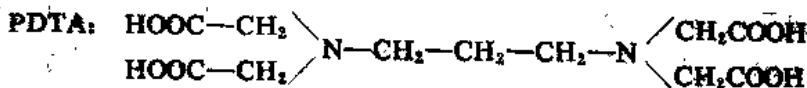
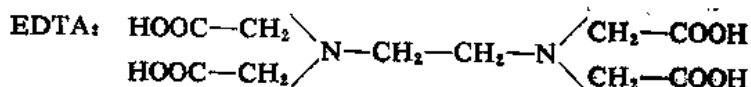
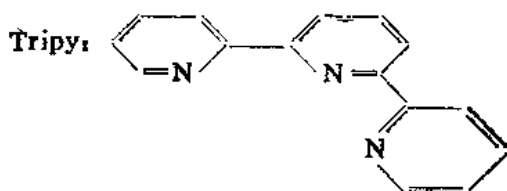
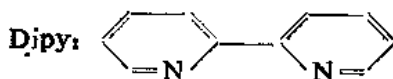
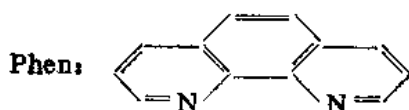
四、缩写字和符号表示：

原子自由基以原子形式表示，未成对电子的点号均未标出。无机离子自由基也以离子形式表示，未成对电子的点号一般也未标出。

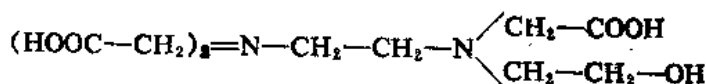
本书的缩写字和符号如下：

1. 缩写字所代表的化合物：

En: $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$



EDTAOH:



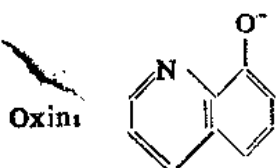
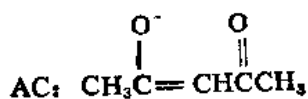
TEA: $\text{N}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH})_3$

Tetren: $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$

Cyte: 细胞色素 C

Hb: 血红蛋白

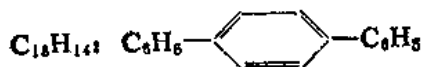
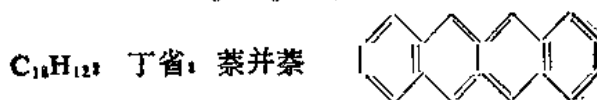
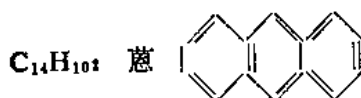
NTA: $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$



$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_{11}\text{OOH}$: α -萘满基过氧化氢

C_{10}H_8 : 萘

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$: 联(二)苯



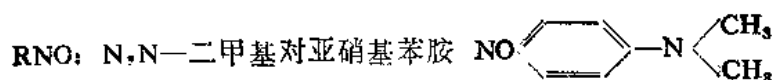
alk: 碱

BuOH: 丁醇

gly: 丙三醇

MeOH: 甲醇

2-PrOH: 异丙醇



2. 缩写符号意义:

E : 活化能, 单位是千卡/摩尔。

t° : 摄氏温度。 $T = 273.15 + t$

T : 凯尔文绝对温标的温度数(K)。 $\theta = 4.575T/1000$

A : 指数前因子(频率因子), 其单位与 k 一样。

k : 反应速度常数, 其单位是: 一级反应为 秒^{-1} ; 二级为 $\text{升} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}$; 三级为 $\text{升}^2 \cdot \text{摩尔}^{-2} \cdot \text{秒}^{-1}$ 。

k_1 : 正反应速度常数。

k_{-1} : 逆反应速度常数。

k_r 或 k_d : 分别表原子(或自由基)再化合或歧化反应速度常数。

k_i : 俩自由基间的反应速度常数。

k_p : 链反应中, 链增长速度常数。

w_i 和 k_i : 分别表由分子形成自由基反应的速度和速度常数。

如果自由基 R 以 w_i 速度生成, 且只通过相互反应而销毁(速度常数为 k_i), 则在稳态时, $w_i = 2k_i[R \cdot]^2$

w_i : 链反应速度。

e : 自由基从溶剂包围(溶剂分子笼子)中逃逸出来而进入整个容积的概率; 如果 k 是引发剂分解成两个自由基的速度常数, 则 $k_i = 2ek$

InH : 抑制剂或自由基接受体。

f : 抑制系数, 它等于先后与一个抑制剂分子起反应并变成产物的自由基数。

G : 射解作用产率或辐射效率(分子数/百电子伏特)。

K : 平衡常数。(K 是活度表示的平衡常数)

ΔG° : 自由能。

ΔH° : 活化焓。

ΔS° : 活化熵。

C : 浓度, 摩尔/升。