

四川科学技术出版社

罗孝良 戴元声 编译

化学反应速度常数手册

(第一分册)

气相化学反应速度常数

化学反应速度常数手册

(第一分册)

气相化学反应速度常数

罗孝良 戴元声 编译

四川科学技术出版社

一九八五年·成都

责任编辑：崔泽海

封面设计：邹小工

化学反应速度常数手册〈第一分册〉

四川科学技术出版社出版 （成都盐道街三号）

四川省新华书店发行 渡口新华印刷厂印刷

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 12 插页 2 字数 309 千

1985 年 3 月第一版 1985 年 3 月第一次印刷

印数 1—10,600

书号：13298·26

定价：3.55 元

手 册 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]、化工研究^{[2-4][8]}必不可少的。高等和中等专业学校的各种化学学科教学也离不开它。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、煤碳、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^[5],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^[6-7]。

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,且以各种文种发表,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 жидкофазных 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美国国家标准局颁发的。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，进行了多年的努力完成的。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（有一千八百个反应）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，参加此书工作的还有钟太久、刘一琳、秦吉龙、杨柱楞工程师等同志。北京大学化学系

孙承镔教授和四川大学化学系鄢国森、曾宗英、黄枢、肖森等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。在此一并表示衷心的感谢。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. Паченов, Ю. М. Жоров, ДАН. СССР., Том. 135, № 5, СТР. 1172—1175(1960)
6. Г. М. Пачеков, Ю. М. Жоров, ДАН. СССР., Том. 135, № 6, СТР. 1280(1960)
7. 许仲康, 合成橡胶工业, № 3, 198(1983)

序

本书的原作者系美国国家标准局的 Francis Westley。书中包括下列各类燃烧、氧化和分解反应速度常数的赞许值：饱和及不饱和脂肪族化合物，它们的衍生物包括氧化硫及氨基类，以及氢、氮、氧、硫和它们的无机衍生物间的相互反应，这些数值是由原作者从1970~1976年发表的11种文献中找出来，再编印成一个含有1008个反应的速度常数赞许值的表格，对其它有关的科技人员来说，这确实带来了很大的方便。

四川省化工研究所的罗孝良同志及四川大学化学系的戴元声同志花了不少的心血将原来的英文版翻译成中文，并作了适当增减。这不但为我们国内有关的科技人员省下很多的时间及精力，同时也对四化的推进作出了贡献，他们这种对科技服务的精神，实在值得赞扬。

蒋道毅

(美国威斯康辛大学化学博士、
西屋电气公司高级工程师。)

目 录

手册前言	1
序	5
引言	1
表的使用说明	3
化学反应速度常数的阿累尼乌斯参数表	16
O 类反应的阿累尼乌斯参数表	16
O ₂ 类反应的阿累尼乌斯参数表	37
O ₃ 类反应的阿累尼乌斯参数表	43
H 类反应的阿累尼乌斯参数表	44
H ₂ 类反应的阿累尼乌斯参数表	64
OH 类反应的阿累尼乌斯参数表	68
HO ₂ 类反应的阿累尼乌斯参数表	77
H ₂ O 类反应的阿累尼乌斯参数表	82
H ₂ O ₂ 类反应的阿累尼乌斯参数表	83
S 类反应的阿累尼乌斯参数表	84
S ₂ 类反应的阿累尼乌斯参数表	93
SO 类反应的阿累尼乌斯参数表	94
SO ₂ 类反应的阿累尼乌斯参数表	96
SH 类反应的阿累尼乌斯参数表	97
H ₂ S 类反应的阿累尼乌斯参数表	99
N 类反应的阿累尼乌斯参数表	100
N ₂ 类反应的阿累尼乌斯参数表	111
NO 类反应的阿累尼乌斯参数表	114
NO ₂ 类反应的阿累尼乌斯参数表	120

NO_3 类反应的阿累尼乌斯参数表	124
N_2O 类反应的阿累尼乌斯参数表	125
N_2O_4 类反应的阿累尼乌斯参数表	127
N_2O_5 类反应的阿累尼乌斯参数表	127
NH 类反应的阿累尼乌斯参数表	128
NH_2 类反应的阿累尼乌斯参数表	131
NH_3 类反应的阿累尼乌斯参数表	131
NH_2NH_2 类反应的阿累尼乌斯参数表	132
HN_3 类反应的阿累尼乌斯参数表	133
HNO 类反应的阿累尼乌斯参数表	134
HNO_3 类反应的阿累尼乌斯参数表	136
NS 类反应的阿累尼乌斯参数表	137
C_1 类化学反应的阿累尼乌斯参数表	139
C_2 类化学反应的阿累尼乌斯参数表	233
C_3 类化合物的反应的阿累尼乌斯参数表	267
C_4 类化合物的反应的阿累尼乌斯参数表	286
C_5 类化合物的反应的阿累尼乌斯参数表	320
C_6 类化合物的反应的阿累尼乌斯参数表	337
C_7 类化合物的反应的阿累尼乌斯参数表	352
C_8 类化合物的反应的阿累尼乌斯参数表	360
C_9 类化合物的反应的阿累尼乌斯参数表	369
C_{10} 类化合物的反应的阿累尼乌斯参数表	371
化学反应速度常数数据的来源	372
附录: 化学反应速度常数单位换算表	374

引 言

这里提供了一份气相化学反应速度常数表。特别是以表格形式给出了阿累尼乌斯方程修正式 $k = AT^b \exp(-E/RT)$ 的参数值。此表包括下述情况发生的反应：燃烧：饱和或不饱和 C_1 到 C_{10} 脂肪烃的氧化和分解；醇；醛；酮；硫醇；醚；过氧化物；胺；酰胺；及其自由基；也包括 O 、 O_2 、 H 、 H_2 、 OH 、 H_2O 、 H_2O_2 、 N 、 N_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 S 、 S_2 、 SH 、 SO 、 SO_2 、 SOH 、 NS 等相互间的反应。共列有一千八百个反应，其中有1008个不同的反应。它引自1970~1976年间发表的关于燃烧、氧化和分解反应动力学的11种经典评论。所引数据经1950年到1975年间的许多评论家审查过。具体所引评论及其所选的反应数目列表如下：

所引评论		所选的不同反应数目
Baulch et al	(1972)	40
Baulch et al	(1973)	64
Baulch et al	(1976)	36
Beusson and O' Neal	(1970)	167
Benson et al	(1975)	119
Engleman	(1976)	123
Herron and Huie	(1973)	46
Kerr and Parsonage	(1972)	185
Kerr and Parsonage	(1976)	181
Kondratiev	(1970)	37
Lloyd	(1974)	10
总计		1008

为便于查阅，表中的二分子及三分子反应分别列在每个反应物之下，以致于得到了相应于第一反应物的一组反应。因此，尽管不同化学反应的实际数是1008个，实际表列反应的总数是一千八百个。

动力学数据的表示是标准化的，且尽可能的简化。速度常数表示式以阿累尼乌斯（Arrhenius）方程的修正式 $k = AT^b \exp(-E/RT)$ 表示。一般说来，准确度只对速度常数 k 本身给出，而不对该方程的个别参数给出。有时准确度是对 E/R 值给出的，但这是第二位的，且已包含在对速度常数值所说的准确度之中。对一级、二级和三级反应速度常数，分别以 秒^{-1} 、 $\text{厘米}^3 \text{摩尔}^{-1} \text{秒}^{-1}$ 和 $\text{厘米}^6 \text{摩尔}^{-2} \text{秒}^{-1}$ 的单位表示。

对于不愿用标准单位而用其它动力学单位的读者，本书后面附有两张二级和三级速度常数单位换算表。

表 的 使 用 说 明

一、关于速度常数

(一) 概 述

如上所说,本书中动力学数据的表示是力求简单而标准化的。在这方面,速度常数标准单位的选择是容易的。对气相速度常数,发现最通用的单位是立方厘米、摩尔和秒。对反映准确度的不确定性界限,标准形式的选择稍复杂些,而且当一系列阿累尼乌斯参数值以表的形式表示时,这个不可忽略的不确定性界限(它规定了速度常数值取值范围),是由所取值绝对准确度的评值家估算的。必须强调指出,在该表中,问题是同反应速度常数的所有不确定性有关,而不是同一组实验量度的精密有关。表中许多不确定性界限是分别同标明的温度范围对应的。对有限的若干个反应,当条件(如温度等)大变后,不确定性界限也变了。此时,在各自数据下,用注解表明,对不同的温度范围有不同的不确定性界限。

本表所列数据,用 k 因子 f 和 F 的形式来分别表示不确定性界限的下限和上限。因此,若 k_0 是速度常数中间值,则速度常数 k 的可靠性界限用下式定义:

$$fk_0 < k < Fk_0 \quad (1)$$

即是说,用 f 和 F 乘以中间值 k_0 , 分别给出速度常数可靠值

的下限和上限。在这个不确定性界限的标准式中, f 值小于 1, 而 F 值大于 1。

然而, k 因子不是表示速度常数不确定性界限的唯一办法, 且不同作者用不同方式指出速度常数推荐值的可靠程度。由此可知, 把不确定性界限的不同形式变成本表所用的标准形式(上、下限 k 因子), 需要一定的数学关系式。下面给出这变换式, 并加以讨论:

一般有两种办法叙述(1)式的不确定性界限, 用独因子及用代数附加因子。

(二) 用独因子表示的不确定性及其与 k 因子关系

除用上关系式(1)定义的因子下限 f 和上限 F 表示不确定性界限的标准形式外, 还有用一个独因子表示不确定性界限的另一种形式。如若 k_0 是速度常数中心值, k_0 具有一个 F 因子的不确定性的说法, 意思是不确定性界限用下式定义:

$$k_0/F < k < k_0 F \quad (2)$$

它表中心值 k_0 被 F 除或乘, 分别给出速度常数可靠值的下限或上限。比较式(1)和式(2), 显然得出: 不确定性用独因子 F 表示时, 其上限因子则等于独因子本身, 而下限因子是 F 的倒数。

$$\text{即} \quad f = 1/F \quad (3)$$

(三) 用代数附加因子表示的不确定性及其与 k 因子的关系

对于当前世界上为动力学家采用作为代数附加因子表示的速度常数, 有三种不确定性界限: (a) 附加于一个阿累尼乌斯因子 (A 、 B 或 E/R) 上的不确定性界限; (b) 附加于 $\log k_0$ 上的不确定性界限; (c) 以 k_0 的百分数表示的不确定性界限。对于(a)种不确定性言, B 因子的不确定性已作为不重要因素排除, 而 E/R 因子的不确定性可以忽略, 因为它们是次要的, 并且包括在 k 因子中, 因此下述的 (a) 种不确定性仅是附加于 A 因子系数的一种不

确定性。

(a)附加于 A 因子系数的不确定性：在科学上， A 因子是以如下形式表示：

$$A = a \times 10^n \quad (4)$$

此处， a 是小于 10 的数字系数， n 是 10 的指数，若使不确定性 $\pm a'$ 附加于系数 a ，则 A 因子取如下形式：

$$A = (a \pm a') \times 10^n \quad (5)$$

若需用下限因子 f 和上限因子 F 代替， A 因子取这种形式

$$A = fa \times 10^n \quad (6)$$

或
$$A = Fa \times 10^n \quad (7)$$

(6)和(7)与(5)比较可得： $fa = a - a'$ 和 $Fa = a + a'$

由此可得下式：

$$f = 1 - a'/a \quad (8)$$

$$F = 1 + a'/a \quad (9)$$

(8)和(9)式即是把附加于 A 因子系数的不确定性变成用 k 因子表示时，所需要的关系式。例如： $A = (2.0 \pm 0.5) \times 10^{14}$ ，因此， $a = 2.0$ ， $a' = 0.5$ ， $a'/a = 0.5/2.0 = 0.25$ ， k 因子是：

$$f = 1 - 0.25 = 0.75 \text{ 和 } F = 1 + 0.25 = 1.25$$

(b)附加于 $\log_{10} k_0$ 的不确定性：若 k_0 是速度常数的一个中心值， C 是 k_0 以 10 为底的对数， D 是以代数附加因子表示的不确定性，它附加于 C 上。则下式成立：

$$\log_{10} k = C \pm D \quad (10)$$

此处， $C = \log_{10} k_0$ ；若 D 换成对数形式，即

$$D = \log_{10} F \quad (11)$$

则(10)式变成：

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 \pm \log_{10} F \quad (12)$$

该式可写成如下形式：

$$\log_{10} k_0 / F < \log_{10} k < \log_{10} F k_0$$

或
$$k_0 / F < k < F k_0$$

用 f 代 $1/F$, 即得关系式(1)。由此可知, k 因子 f 和 F 分别是 $-D$ 和 D 的对数:

$$f = \text{anti log}(-D) = 10^{-D} \quad (14)$$

$$F = \text{anti log}(D) = 10^D \quad (15)$$

(14)和(15)式即是把(b)类型不确定性变成用 k 因子表示可靠范围时所需要的关系式。例如: $\log_{10} k = 14.23 \pm 0.3$ 因此 $f = 10^{-0.3} = 0.5$ 和 $F = 10^{0.3} = 2.0$

(c) 以 k_0 的百分数表示的不确定性

有些动力学家喜欢用百分数定义速度常数不确定性界限。因此, 一个速度常数是 $\pm P\%$ 不确定的说法, 是表示 k_0 的不确定性界限用下式定义:

$$k_0 - (P/100)k_0 < k < k_0 + (P/100)k_0$$

$$\text{或} \quad (1 - P/100)k_0 < k < (1 + P/100)k_0 \quad (16)$$

用定义为 $r = P/100$ 的比值代替百分数, 则(16)式变成:

$$(1 - r)k_0 < k < (1 + r)k_0 \quad (17)$$

比较(17)和(1)式得下式:

$$f = 1 - r \quad (18)$$

$$\text{和} \quad F = 1 + r \quad (19)$$

(18)和(19)式即是把(c)型不确定性换成用 k 因子表示可靠范围时所需要的关系式。例如:

$$k = 3.7 \times 10^{12} \times (1 \pm 20\%)$$

因此, $P/100 = 20\%$ 和 $r = 0.2$, 于是: $f = 1 - 0.2 = 0.8$ 和 $F = 1 + 0.2 = 1.2$ 。当百分误差说成 $> 100\%$ 时, 按(19)式, 首先确定 F 因子, 然后代替(18)式, 简单定义 $f = 1/F$ 。例如一个 150% 的误差, 则 $r = 1.5$, $F = 1 + r = 2.5$ 和 $f = 1/F = 0.4$ 。对于不愿用标准 k 因子 f 和 F , 宁愿用不确定性界限的另一类型的读者, 上面所给出的关系式: (3)、(8)和(9)、(14)和(15)、(18)和(19)可以倒过来用, 虽然, 谨慎是必要的。但与标准不确定性界限相反, 用独因子或代数附加因子表示速度常数的不确定性时, 有一

个强加于它们的问题。例如，为了与它们去附加的中心值对称，需要用独代数附加因子表达不确定性，而用独因子 F 表示的不确定性事实上表明，上限因子 F 和下限因子 f 是必须互为倒数的 ($f = 1/F$)。然而这里用的标准不确定性界限上，就没有这种硬性规定。因此，发现标准不确定性的这种类型，最符合列表要求。为什么一些评估家喜欢用不清楚又带有强加性的不确定性界限呢？这样解释，似乎更合乎逻辑。似乎不确定上下限是彼此独立地研究的，没有任何硬性规定强加给它们，以这种形式即用 $\log_{10} k = C \pm D$ 而不用 $f k_0 < k < F k_0$ 表示不确定性，这大概是为了方便。

如果仍希望把这种标准不确定性界限换成带有强制性的不确定性，就必须作某些调整。例如将标准不确定性变成独因子不确定性，下面的例子就是这种必要调整的举例说明：

(1) 标准因子： $f = 0.5$, $F = 2.0$ 。显然 $f = 1/F$ ，而没有必要调整。

(2) 标准因子： $f = 0.8$ $F = 1.2$ 。在此情况下， f 和 F 不互为倒数。事实上， $f' = 1/F = 0.83$ 而 $F = 1/f = 1.25$ 这两对因子 ($f' = 0.83, F = 1.2$; $f = 0.8, F' = 1.25$) 是非常接近的。因此用稍微扩大不确定性范围的方法，选择 0.8 和 1.25 时，是更保险的。

(3) 标准因子： $f = 0.6$ 和 $F = 1.4$ 。在这种情况下，不仅这因子不互为倒数，而且相差是大的： $f = 1/F = 0.71$ 和 $F' = 1/f = 1.67$ ，这两对因子 ($f' = 0.71; F = 1.4$ 和 $f = 0.6; F' = 1.67$) 是有很大的差别的。再用微微扩大不确定性范围的方法，选择 0.6 和 1.67 这对更保险。因为不确定性和可靠性的概念是彼此相反的，不确定性范围的扩大将使可靠性范围减小。

对于将 k 因子不确定性换成另一种类型的不确定性而言，同样的调整应该是必要的。