

УДК 541.124.13

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ТРОЙНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ

А. Д. Степухович и В. М. Уманский

Обзор обобщает результаты многочисленных исследований, посвященных простейшим атомным и радикальным реакциям, экспериментально обнаруживающим кинетику третьего порядка. Приводится и обсуждается большое число экспериментальных данных, систематизированных в виде таблиц и графиков. Дан анализ основных характеристик свойств реакций рассматриваемого класса (отрицательная температурная зависимость константы скорости, различная эффективность третьих тел, связь эффективности со строением и т. д.). Рассматривается возможная интерпретация этих процессов на основании наиболее простых теоретических представлений — кинетической теории столкновений, теории абсолютных скоростей реакций и других равновесных теорий.

Библиография — 203 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1356
II. Экспериментальные данные по тройной рекомбинации	1358
III. Интерпретация экспериментальных данных	1375

I. ВВЕДЕНИЕ

Уже на раннем этапе развития химической кинетики возникло представление о том, что элементарные тримолекулярные реакции должны встречаться крайне редко вследствие малой вероятности истинных тройных столкновений частиц. Так, согласно Траутцу¹, тримолекулярных реакций $A+B+C \rightarrow \text{продукты}$ не существует, но псевдотримолекулярные процессы в действительности следуют механизму сложных реакций: 1) $A+B \rightleftharpoons AB$, 2) $AB+C \rightarrow \text{продукты}$. Стадией, определяющей скорость сложного процесса, является вторая реакция, течение которой не нарушает быстро устанавливающегося равновесия первой стадии. Именно с позиций этого механизма интерпретировались результаты изучения кинетики окисления NO и образования бромистого и хлористого нитрозила.

Статистические расчеты Боденштейна², Толмена³, Касселя⁴ и Штейнера⁵⁻⁷ показали, что, несмотря на некоторые трудности, действительно возможна количественная трактовка этого типа реакций на основе представления о том, что тройное столкновение происходит в две фазы: сначала образуется пара (дублет), а затем, в результате подхода третьей частицы, — триплет. На основе учета взаимодействий частиц в реальных газах можно получить, как показал Кассель⁴, объяснение особенностей температурного хода константы скорости тримолекулярной реакции. При этом константа скорости записывается в традиционной форме:

$$k = z_{\text{эфф}} = Ae^{-E/RT} = ze^{-F/RT} \quad (1)$$

где A и E — предэкспонент и энергия активации тримолекулярной реакции, а z — число тройных столкновений в 1 см^3 в секунду — вычисляется

по формулам Толмена или Касселя:

$$z = 8 \sqrt{2} \pi^{3/2} d_{12}^2 d_{23}^2 \delta \sqrt{kT} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_{12}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_{23}}} \right) N_1 N_2 N_3 \quad (2)$$

$$z = 8 \pi l_0^2 \sqrt{\frac{2 \pi kT}{\mu}} \left(1 + \frac{\Phi_0}{kT} \right) \left[\int_0^{\rho_0} e^{-E(r)/kT} r^2 dr \right] N_1 N_2 N_3 \quad (3)$$

где d_{12} и d_{23} — газокинетические поперечники дублетов, μ_{12} и μ_{23} — их приведенные массы, N_1 , N_2 и N_3 — числа молекул в 1 см³, l_0 — расстояние между частицами, образующими дублет, ρ_0 — расстояние между центром тяжести дублета и третьей частицей, Φ_0 — потенциальная энергия дублета и $E(r)$ — потенциальная энергия на расстоянии r .

В теории равновесных скоростей реакций^{8,9} образованию активированного комплекса из трех реагирующих молекул также может предшествовать стадия равновесного образования бинарного комплекса АВ с последующим возникновением тримолекулярного комплекса АВС в результате присоединения частицы С ($AB + C \rightarrow ABC$). Основным предположением является наличие равновесия между комплексом АВС и исходными реагентами, причем первая равновесная стадия не влияет на равновесие активированных комплексов с исходными веществами А, В и С. Это позволяет формально представить сложный процесс как элементарную тримолекулярную реакцию. Так как тройные столкновения частиц происходят все же довольно редко, то для того чтобы тримолекулярные реакции могли протекать с измеримыми скоростями и конкурировать в определенных условиях с бимолекулярными, они должны иметь малые энергии активации или даже обладать отрицательными энергиями активации, как это имеет место в случае тройной рекомбинации. Представление о существовании простых тримолекулярных реакций прочно вошло в химическую кинетику в связи с изучением простейшего процесса — образования двухатомных молекул путем рекомбинации атомов (Н, О, Вг, I и др.). На основе анализа кривой потенциальной энергии взаимодействия атомов Борн и Франк¹⁰, Герцфельд¹¹ и Полани¹² показали, что для образования устойчивой молекулы при рекомбинации атомов необходимы столкновения сближающихся атомов с какой-либо гретьей частицей, способной взять на себя избыточную энергию только что образованной молекулы и дать ей стабилизироваться «в потенциальной яме»*. Передача избыточной энергии возбужденной молекулы третьей частице может зависеть от строения третьей частицы, в частности от наличия в составе ее энергетического спектра резонирующих уровней, способных принять энергию возбуждения (колебаний или электронную энергию) молекулы, согласно принципу удара второго рода. Этим можно объяснить специфичность влияния третьих тел, не привлекая представления о том, что она обусловлена образованием комплексов или промежуточных соединений между одним из атомов или радикалов и посторонней частицей. При этом специфичность влияния вытекает из особенностей преобразования и передачи энергии возбужденной частицы, трансформации ее энергии в один из видов внутренней энергии посторонней частицы (колебательную, вращательную и пр.), т. е. из чисто физических соображений. Механизм рекомбинации атомов или радикалов путем передачи энергии третьей частице иногда называют в современной литературе «механизмом ЕТ» (energy transfer)¹⁴.

Экспериментальное изучение констант скорости тройной рекомбинации атомов показало, что при умеренных температурах они, как прави-

* Еще раньше на это обращал внимание Больцман¹³.

ло, имеют порядок $10^{15} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и характеризуются малым отрицательным температурным коэффициентом скорости, т. е. малыми отрицательными энергиями активации, лежащими в пределах $0-5 \text{ ккал/моль}$. Однако в отдельных случаях для реакций тройной рекомбинации атомов экспериментально были получены также и гораздо более высокие значения констант скорости, указывающие на специфичность влияния третьих тел. Эти данные не могли найти объяснения в рамках механизма ЕТ. Кроме того, этот механизм применительно к случаям специфического влияния третьих тел встретил серьезную критику уже в ранних работах Рабиновича¹⁵. В связи с наличием примеров более сильного влияния природы третьих тел на процесс рекомбинации атомов или радикалов был предложен также механизм радикально-молекулярного комплекса, называемый сокращенно механизмом RMC. В реакциях тройной рекомбинации атомов или радикалов, протекающих по механизму RMC, участие третьей частицы в процессе сводится к ее способности обратимо образовывать с одним из радикалов химические промежуточные комплексы, несущие избыточную энергию возбуждения. Эта энергия может выделяться при столкновениях возбужденного комплекса с третьей частицей, после чего нормальный комплекс, взаимодействуя с радикалом, дает продукт и химически неизменное третье тело. Механизм RMC способен дать естественное объяснение специфическому действию третьих тел путем представления о реакционных комплексах, т. е. в рамках концепции гомогенного катализа, который может ускорять рекомбинацию и пояснить распространенность рекомбинации с участием третьих тел, играющих роль катализаторов процесса.

Вопрос о конкуренции ЕТ- и RMC-механизмов в каждом конкретном случае принципиально может быть решен, исходя из сравнения времен жизни соответствующих промежуточных образований¹⁴. Например, в случае рекомбинации атомов на достаточно сложных (или химически активных) третьих телах промежуточное соединение атома с третьим телом может быть более долгоживущим, тем самым облегчается течение реакции по комплексному механизму; напротив, рекомбинация сложных радикалов на простом третьем теле, очевидно, пойдет скорее по механизму ЕТ. Однако это своеобразные «предельные случаи». Бывает, что времена жизни комплексов, образующихся в первых стадиях обоих механизмов, априори представляются сравнимыми, и качественно трудно решить вопрос об истинном соотношении механизмов рекомбинации (например, в реакциях с участием простых ненасыщенных молекул).

Далее будут более подробно рассмотрены экспериментальные данные, относящиеся к реакциям тройной рекомбинации атомов и радикалов, и дано их обсуждение на основе теории столкновений, теории абсолютных скоростей реакций и некоторых модификаций этих теорий.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ТРОЙНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

За последние десять лет результатам экспериментальных исследований реакций тройной рекомбинации атомов были посвящены специальные обзорные работы¹⁶⁻¹⁹. В настоящем обзоре рассмотрены наиболее важные общие закономерности этого типа химических процессов. Мы не будем при этом касаться проблемы тройной рекомбинации заряженных частиц — ионов и электронов, по которой в последнее время также появилось значительное число экспериментальных и теоретических работ^{20-27, 31}.

Основную трудность в исследовании тройной рекомбинации обычно представляла собой задача получения достаточно больших concentra-

ций свободных атомов. Быстрый рост числа работ по кинетике и механизму тройной рекомбинации с середины 50-х годов и до настоящего времени связан главным образом с успешным освоением новых эффективных методов получения свободных атомов. Это импульсный фотолитз (флеш-фотолитз²⁸⁻³¹) и метод ударных труб³¹⁻³³. В то время как метод импульсного фотолитза позволяет непосредственно измерять константы скорости рекомбинации атомов, в опытах с ударными трубами измеряются (при высоких температурах) скорости обратной реакции — термической диссоциации, и требуется пересчет результатов через константу равновесия. Флеш-фотолитз сам по себе применим в довольно узком низкотемпературном интервале. Правда, комбинированное использование импульсного фотолитза совместно с методом ударной трубы позволяет³⁴ проводить измерения скорости рекомбинации при гораздо более высоких температурах (ударная труба в этом случае применяется для нагрева диссоциирующего газа).

Два описанных метода являются сейчас основными в изучении процессов диссоциации и рекомбинации. Кроме них часто применяется для получения свободных легких атомов электродный или безэлектродный разряд в газе (см., например, работы канадских авторов³⁵⁻³⁹). Существует также ряд различных способов регистрации концентраций атомов. Среди них находят успешное применение метод ЭПР^{40, 41}, метод «титрования» с помощью быстрой побочной реакции⁴²⁻⁴⁶ и др.

1. Абсолютные величины констант скоростей тройной рекомбинации атомов *

Эффективность различных частиц как третьих тел

Интерес к реакциям тройной рекомбинации атомов возник прежде всего в связи с проблемой рекомбинации атомов водорода. В 30-х годах была проведена большая серия опытов по измерению константы скорости этой реакции при температурах, близких к комнатной (табл. 1). Результаты этих измерений сильно расходятся ввиду несовершенства методики как в статических, так и в струевых условиях. Между тем большой заслугой этих ранних исследований была постановка вопроса об относительной эффективности различных частиц в качестве «третьих тел» в ходе процесса рекомбинации. Однако данные по этому вопросу оказались вначале весьма противоречивыми: если Штейнер в нескольких экспериментальных и теоретических работах⁵⁻⁷ настаивает на том, что атом водорода менее эффективен, чем молекула водорода (k_H составляет не более 10% k_{H_2}), то Зенфтлебен и Рихемейер^{47, 48} приводят значение $k_H/k_{H_2} \approx 2000$. В то же время в серии работ Эмдер⁴⁹⁻⁵³ утверждает, что эффективности частиц H и H₂ сравнимы и что нет оснований ожидать существенного различия между ними.

Из общих теоретических соображений следует^{9, 54}, что третья частица M, обладающая способностью химически взаимодействовать с рекомбинирующими атомами (что имеет место при M=H), должна, как

* Имеющиеся в литературе данные по скоростям тройной рекомбинации одинаковых атомов выражаются двояким образом: либо по накоплению молекул, $d[A_2]/dt = k[A]^2[M]$, либо по расходованию атомов, $-d[A]/dt = k'[A]^2[M]$. При этом $k' = 2k$. В данной статье все численные значения констант даны применительно к первому уравнению, т. е.

$$k = \frac{1}{[A]^2 [M]} \frac{d[A_2]}{dt}.$$

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости рекомбинации атомов водорода, $k = \frac{1}{(H)^2(M)} \frac{d(H_2)}{dt}$

Комнатная температура (293 — 298°K)				Высокие температуры* (из опытов по диссоциации H ₂ в ударных трубах)			
Третье тело, M	k , см ³ · моль ⁻² · сек ⁻¹	$\frac{k_H}{k_{H_2}}$	Ссылки на литературу	Третье тело, M	k , см ³ · моль ⁻² · сек ⁻¹ при 3500°K	$\frac{k_H}{k_{H_2}}$	Ссылки на литературу
H H ₂	$1,3 \cdot 10^{16}$ $2,8 \cdot 10^{16}$	0,47	57	H H ₂ Xe	$3,0 \cdot 10^{15}$ $1,3 \cdot 10^{14}$ $4,5 \cdot 10^{14}$	23	63
H	$\sim 1,7 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^3$	48	H H ₂ Xe	$2,2 \cdot 10^{15}$ $9,2 \cdot 10^{13}$ $3,3 \cdot 10^{14}$	24	64
H ₂	$9 \cdot 10^{15}$	$\sim 0,1$	5	H H ₂ Ar	$8,7 \cdot 10^{15}$ $7,1 \cdot 10^{14}$ $1,7 \cdot 10^{14}$	12	65
H ₂	$1,6 \cdot 10^{16}$	$0,25 \div 1,0$	49	H H ₂ Ar	$9,5 \cdot 10^{15}$ $7,3 \cdot 10^{14}$ $1,7 \cdot 10^{14}$	13	66
H	$8,5 \cdot 10^{15}$	> 50	58	D** D ₂ ** Ar**	$5,8 \cdot 10^{15}$ $1,4 \cdot 10^{14}$ $2,3 \cdot 10^{14}$	41	66
H ₂ H, Ar	$1,7 \cdot 10^{16}$ $5,6 \cdot 10^{15}$	0,3	59	H H ₂ Ar, Kr, Xe	$2,9 \cdot 10^{15}$ $8,6 \cdot 10^{14}$ $4,3 \cdot 10^{14}$	3,4	67
H	$1,02 \cdot 10^{16}$	≥ 10	52				
H ₂	$5,5 \cdot 10^{15}$	$\leq 0,1$	7				
H ₂	$1,0 \cdot 10^{15}$		60				
H ₂ H ₂ H ₂	$0,9 \div 1,2 \cdot 10^{16}$ $1,18 \cdot 10^{16}$ $8,9 \cdot 10^{15}$		53 40 61	H H ₂ Ar	$1,4 \cdot 10^{16}$ $2,1 \cdot 10^{15}$ $2,1 \cdot 10^{14}$	6,7	68
NO	$1,1 \cdot 10^{16}$		62	Ar	$4 \cdot 10^{14}***$		69

*Большинство авторов ⁶³⁻⁶⁸, измерявших скорость рекомбинации в достаточно широком температурном интервале (главным образом 3000 — 5000°K), отмечают падение константы скорости при повышении температуры примерно по закону T^{-1} , когда M — инертный газ. Авторы ⁶², однако, не обнаружили в интервале 3000 — 4500°K сколько-нибудь существенной температурной зависимости.

** Приведенные величины относятся к рекомбинации атомов дейтерия.

*** Эта величина получена при 1700°K.

правило, быть более эффективным третьим телом. Применительно к рассматриваемой реакции такая точка зрения хорошо подтверждается более поздними опытами при высоких температурах (табл. 1; см. также ⁵⁵), в которых более согласованные между собой результаты показывают, что k_H в среднем на порядок превосходит по величине k_{H_2} . Это находится в кажущемся противоречии с тем физически очевидным соображением, что наличие большего числа степеней свободы у частицы M должно способствовать более эффективному отводу энергии от рекомбинирующей пары при ее стабилизации в тройном столкновении, увеличивая

таким образом константу скорости⁵⁶. Однако сказанное справедливо лишь при сравнении таких частиц M , которые являются химически инертными по отношению к рекомбинирующим частицам. В данном случае образование более или менее стабильного соединения H_3 при взаимодействии $H + H_2$ маловероятно (H_2 действительно можно считать инертным третьим телом); поэтому вышеприведенная качественная оценка неприменима, и высокая эффективность $M = H$ становится вполне понятной (см. также для сравнения данные по рекомбинации атомарного кислорода в табл. 2).

При широком варьировании условий довольно хорошо изучены реакции рекомбинации атомов иода и брома (см. табл. 4, 6—8). На практике очень важна роль, которую играют реакции тройной рекомбинации атомов галогенов в сложных фотохимических реакциях типа $H_2 + X_2$, где X_2 — галоген. Именно из изучения кинетики фотохимической реакции $H_2 + Br_2$ были получены первые данные по рекомбинации $Br + Br + M$ ^{70–74}. Классические опыты Рабиновича и сотр.^{75–79} по изучению фотостационарного состояния ознаменовали собой начало систематического исследования тройной рекомбинации атомов галогенов (иода и брома). В этих опытах впервые были обнаружены широкие различия в эффективности различных атомов и молекул в качестве третьих тел, причем абсолютные значения констант скорости (в среднем $10^{15} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) оказались существенно большими, чем следовало из первоначальных теоретических оценок Боденштейна². В то же время Рабинович¹⁵ высказал мысль, что очень высокая эффективность некоторых сложных молекул (в его опытах это был бензол) может быть связана с образованием относительно стабильного атомно-молекулярного комплекса.

Зависимость величины константы скорости от молекулярной сложности инертного третьего тела, главным образом от числа его внутренних степеней свободы, обеспечивающих перенос энергии, особенно ярко была продемонстрирована в опытах Рассела и Саймонса⁸⁰; эти авторы дали значения констант скоростей рекомбинации иода более чем на 30 раз различных инертных газах (табл. 4). Например, толуол оказался в 60 раз, а мезитилен в 110 раз эффективнее аргона. Авторы⁸⁰ провели и другое интересное наблюдение: была обнаружена регулярная зависимость константы скорости от точек кипения, критических температур и ионизационных потенциалов инертного газа, т. е. от параметров, характеризующих интенсивность межмолекулярных сил. Рис. 1 иллюстрирует эту связь на примере зависимости $\lg k$ от температуры кипения вещества M .

Существующие данные по скоростям рекомбинации атомов разных галогенов на одном и том же инертном газе показывают, что константы скорости выше для более тяжелых атомов, впрочем, различие не очень велико. Скорости рекомбинации атомов I и Br на одном и том же третьем теле практически совпадают в весьма широком диапазоне условий эксперимента⁸¹.

Большое число работ по экспериментальному исследованию тройной рекомбинации было стимулировано также интересом к изучению хемилюминесценции в газах: так, например, Беркович и др.⁸² показали, что

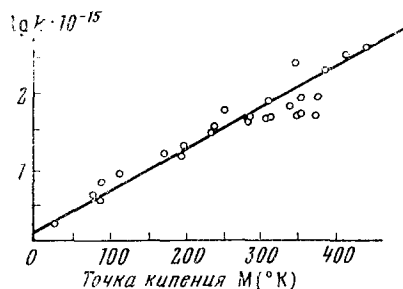


Рис. 1. Зависимость константы скорости рекомбинации атомов иода от точки кипения вещества M ⁸⁰

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости рекомбинации атомов кислорода и образования озона при тройных столкновениях

Низкие температуры								Высокие температуры					
O+O+M → O ₂ +M*				O+O ₂ +M → O ₃ +M				O+O+M → O ₂ +M					
T, °K	Третье тело, M	k, см ⁶ · моль ⁻² · сек ⁻¹	Ссылки на литературу	T, °K	Третье тело, M	k, см ⁶ · моль ⁻² · сек ⁻¹	Вид температурной зависимости	Ссылки на литературу	T, °K	Третье тело, M	k, см ⁶ · моль ⁻² · сек ⁻¹	Вид температурной зависимости	Ссылки на литературу
350	O ₂	3 · 10 ¹⁴	86	296	O ₂	7,9 · 10 ¹³	$\frac{600}{RT}$	89	3500	O ₂	2 · 10 ¹⁴		94
300	O ₂	5 · 10 ¹⁵	41	296	O ₃	1,8 · 10 ¹¹	~ e	89	3500	O ₂ , Xe	2 · 10 ¹⁴		95
300	O ₂	1,0 · 10 ¹⁴	35	296	N ₂	7,4 · 10 ¹³		89	3500	O	9,9 · 10 ¹⁴		96
300	NO	1,85 · 10 ¹⁶	37	296	N ₂	7,4 · 10 ¹³		89	3500	O ₂	4,8 · 10 ¹⁴		96
300	O ₂	1,03 · 10 ¹⁵	83	296	CO ₂	1,9 · 10 ¹⁴		89	3500	Ar	4,5 · 10 ¹³		96
300	O	3,2 · 10 ¹⁵	38	296	He	6,1 · 10 ¹³		89	3500	O ₂	8,4 · 10 ¹⁴	~ T ⁻²	97
350	O ₂	≤ 2 · 10 ¹⁴	87	296	O ₂	4 · 10 ¹⁴		84	3500	O	1,4 · 10 ¹⁵		98
296	O ₃	1,0 · 10 ¹⁴	88	296	O ₂	4 · 10 ¹⁴		90	3500	O ₂	4,6 · 10 ¹⁴	~ T ^{-0,5 ÷ -2}	98
300	O	8,1 · 10 ¹⁴	40	296	O ₂	4 · 10 ¹⁴		90	3500	Xe	1,3 · 10 ¹⁴		98
300	N ₂	1,0 · 10 ¹⁴	39	350	O ₂	1,1 · 10 ¹⁴		87	3500	O	1,3 · 10 ¹⁵		99
300	Ar	≤ 3 · 10 ¹⁴	39	283	O ₂	6,0 · 10 ¹⁴		91	3500	O ₂	1,6 · 10 ¹⁴		99
300	He	3 · 10 ¹⁴	39	283	O ₂	6,0 · 10 ¹⁴		92	3500	Ar	5,2 · 10 ¹³		99
300	N ₂ O	1,4 · 10 ¹⁴	39	300	O ₂	~ 1,0 · 10 ¹⁵	$\frac{1800}{RT}$	93	3500	Ar	2,3 · 10 ¹³	(~ T ⁻¹)	100
300	CO ₂ , SF ₆	3 · 10 ¹⁴	39	273	Ar	2,8 · 10 ¹⁴	~ e или T ^{-3,4}		3500	Kr	4,6 · 10 ¹³	~ T ^{-0,5}	100
300	H ₂ O	~ 5 · 10 ¹⁵	39						3500	Ar	2,5 · 10 ¹³	~ T ^{-1,2}	101
									2000	Ar	2,5 · 10 ¹³		101
									2200	O ₂	6,8 · 10 ¹⁴		102**

* В обзоре ¹⁸ в качестве наилучшей принята величина $k = 9,8 \cdot 10^{14}$ для $O+O+O_2 \rightarrow 2O_2$ при комнатной температуре. Это в 5 раз ниже, чем дала бы экстраполяция результатов измерений в ударных трубах.

** Разработанная авторами ¹⁰² методика позволила непосредственно измерять в ударных трубах скорость рекомбинации, вместо вычисления ее по скорости обратной реакции через константу равновесия.

интенсивность желтого свечения азота зависит от расходования свободных N-атомов по закону третьего порядка с константой скорости $7 \cdot 10^{14} \cdot (10^{\pm 2}) \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (см. также ⁸³); зеленовато-желтое свечение воздуха имеет место ⁸⁴ за счет тримолекулярной реакции с участием O и NO; интенсивность красно-оранжевого свечения, возникающего из продуктов электрического разряда в хлоре, также подчиняется тримолекулярному закону $I = k(\text{Cl})^2(\text{Cl}_2)$, причем в качестве источника свечения была идентифицирована ⁸⁵ молекула $\text{Cl}_2(A^3\Pi^+_{cu})$. Исследование таких систем, главным образом путем получения свободных атомов из разряда, дало важные результаты по скоростям рекомбинации атомов кислорода и азота (табл. 2, 3). Там же приведены результаты опытов в ударных трубах.

Рассмотрение констант скорости тройной рекомбинации атомов кислорода при низких температурах (см. табл. 2) показывает, что они имеют значения порядка $10^{14} - 10^{15}$, когда M — инертный газ. Кауфман ¹⁸ считает наилучшей величину $9,8 \cdot 10^{14}$ для $M = \text{O}_2$ при комнатной температуре. С повышением температуры наблюдается тенденция к понижению константы, что отчетливо показывают результаты опытов в ударных трубах. Заметно проявляется также специфическое действие различных третьих тел. В табл. 2 приведены экспериментальные константы скорости реакции образования озона: они в среднем несколько меньше и имеют порядок $10^{13} - 10^{14}$.

Константы скорости рекомбинации атомов азота*

ТАБЛИЦА 3

T, °K	Третье тело, M	k, см ⁶ . моль ⁻² . сек ⁻¹	Вид температурной зависимости	Ссылки на литературу	T, °K	Третье тело, M	k, см ⁶ . моль ⁻² . сек ⁻¹	Вид температурной зависимости	Ссылки на литературу
300 ²⁶	N ₂ , Ar	$6,24 \cdot 10^{15}$	$dk/dT \leq 0$	42	298	N ₂ , N	$2,0 \div 3,5 \cdot 10^{14}$	$dk/dT \geq 0$	104
297	N ₂	$2,7 \cdot 10^{15}$		43	300	N ₂	$5,4 \cdot 10^{15}$		40
297	Ar	$1,6 \cdot 10^{15}$		43	300	N ₂	$8,0 \cdot 10^{14}$		61
297	He	$4,0 \cdot 10^{14}$		43	293	N ₂	$1,38 \cdot 10^{15}$		105
300	O ₂	$6,0 \cdot 10^{15}$	$dk/dT \approx 0$	103	293	Ar	$1,9 \cdot 10^{15}$	$\sim T^{-0.5}$	105
195—400	N ₂	$5,7 \cdot 10^{15}$		44	293	He	$1,73 \cdot 10^{15}$		105
297	Ar	$2,8 \cdot 10^{15}$		44	3000	Ne	$6,5 \cdot 10^{14}$		106
297	He	$8,2 \cdot 10^{14}$		44	3000	Ar	$3,2 \cdot 10^{14}$		106

* Как видно из таблицы, большинство авторов находят для этой реакции очень малый температурный коэффициент. В более ранних опытах Форста и др. ¹⁰⁷ было найдено $k \sim T^{-4}$ при $M = \text{CH}_3\text{Cl}$ и CH_3CN .

Таблица 3 содержит константы скорости рекомбинации атомов азота на различных третьих телах. По порядку величины они мало отличаются от соответствующих значений для рекомбинации атомов кислорода (при низких температурах), однако характеризуются более слабой температурной зависимостью.

2. Тройная рекомбинация с участием двух- и трехатомных частиц

По сравнению с рекомбинацией атомов тримолекулярные реакции в газовой фазе с участием двух- и трехатомных частиц, играющие важную роль в ряде атмосферных процессов, хемилюминесценции и прочих, менее изучены, и информация о них в основном стала накапливаться в последние годы (см. табл. 8). Из этой категории процессов наиболее полно изучена реакция $\text{N} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$, играющая большую роль в кинетике сложных химических процессов. Именно с этой реакцией связано, например, явление верхнего предела по давлению в цепном

ТАБЛИЦА 4

Эффективность различных третьих тел в рекомбинации атомов иода при комнатной температуре *

Третье тело, М	$k \cdot 10^{-15},$ $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Ссылки на литературу	Третье тело, М	$k \cdot 10^{-15},$ $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Ссылки на литературу
Гелий	3,3	79	Окись углерода	5,42***	122
	1,70	80	Иодистый водород	28,1***	122
	3,14	120	Метан	22	79
	1,21	121		8,89	80
	1,41	122	Иодистый метил	150	122
	1,52	123	n-Пропан	30,5	80
Неон	1,81	80	Циклопропан	39,5	80
	3,37	120	n-Бутан	35,0	127
	1,67	121	n-Пентан	47,0	79
	1,9**	124	Неопентан	58	125
Аргон	6,9	79	2,2-Диметилпропан	43,5	80
	3,63	80	Циклогексан	54,4	80
	4,39	120	Этилен	17,1	80
	3,34	121	Тетрафторэтилен	21,0	80
	4,2	125	Трифторбензол	87,8	80
	4,5	126	Бензол	180	79
	2,90	127		87,1	80
	3,65	128		100	122
	2,97	123		79,6	123
Криптон	6,18	120	Толуол	210	80
	4,08	121		194	123
Ксенон	6,24	120	АзOMETAN	187	80
	5,42	121	Параксилон	332	80
Водород	7,3	79	Мезитилен	406	80
	4,77	80		405	123
	4,93	122	Иод	853	121
Азот	12,0	79		1720	127
	4,52	80		1380	123
Кислород	19,0	79	Метанол	64,9	80
	6,66	80	Диметилэфир	61,9	80
	6,75	123	Дихлорметилен	47,7	80
Вода	49,7	80	Четыреххлористый углерод	50,8	80
Углекислый газ	33	79	Хлористый этил	47,7	80
	13,5	80	Бромистый этил	80,2	80
	13,4	123	Иодистый этил	250	80
Окись азота	$> 4,8 \cdot 10^{6***}$	122		238***	122
	$3 \cdot 10^{4**}$	124		261	123

* В работах 79, 80, 120, 125, 128 результаты были получены без учета поправки на быструю реакцию $2I + I_2 \rightarrow 2I_2$. Поэтому величины констант для малоэффективных третьих тел могут несколько отклоняться от истинных.

** Измерено при 60 °.

*** Даны значения при 50 °. При $M = NO$ скорость реакции слишком велика для более или менее точного определения константы.

процессе горения водорода, а также классический пример торможения фотохимической реакции $H_2 + Cl_2$ при помощи добавки кислорода. Тормозящее действие O_2 объясняется тем, что активный радикал цепи — атом Н, соединяясь в тройных столкновениях с O_2 , дает малоактивный радикал HO_2 , который при невысоких температурах не может регенерировать атом Н^{108, 109}.

Реакцию $H + O_2 + M$ изучали многие авторы^{110–118}, причем сейчас имеются хорошо согласующиеся экспериментальные значения ее скоростей в широком температурном интервале: Клайн и Траш¹¹³ — 250—800° К, Гетзингер и Шотт¹¹⁵ — 1150—1850° К. Интересной особенностью этой реакции является^{109, 118, 119} очень сильное каталитическое действие

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости тройной рекомбинации с участием двух- и трехатомных частиц

Реакция	Третье тело, М	$T, ^\circ\text{K}$	$k, \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	Вид температурной зависимости	Ссылки на литературу
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	H_2	293	$\sim 1,3 \cdot 10^{13}$	$\sim e^{\frac{1600}{RT}}$ или $T^{-1.8} (250-800^\circ\text{K})$	112, 118
	O_2	293	$\sim 1,3 \cdot 10^{14}$		112, 118
	He	293	$7,6 \cdot 10^{15}$		113
	Ar	293	$8,0 \cdot 10^{15}$		113
		813	$1,70 \cdot 10^{15}$		116
	H_2O	1500	$1,42 \cdot 10^{15}$		115
		293	$1,9 \cdot 10^{17}$		113
		1350	$1,0 \cdot 10^{17}$		117
$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	Ar	1700	$\sim 4 \cdot 10^{15}$		69
$\text{H} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HNO} + \text{M}$	Ar	293	$8,7 \cdot 10^{15}$	$\sim e^{\frac{700}{RT}} (250-800^\circ\text{K})$	113, 129
	H_2	293	$1,48 \cdot 10^{16}$	$\sim e^{\frac{600}{RT}} (230-700^\circ\text{K})$	129
	Ne	293	$7,2 \cdot 10^{15}$		129
	He	293	$6,6 \cdot 10^{15}$		129
$\text{O} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$\text{O}_2, \text{N}_2, \text{Ar}$	296	$2,5 \cdot 10^{16}$	$\sim e^{\frac{1800}{RT}} (250-800^\circ\text{K})$	90
	N_2, Ar	296	$2 \cdot 10^{16}$		84
	$\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}$	296	$4-5 \cdot 10^{16}$		84
	Ar	293	$2,7 \cdot 10^{16}$		113
$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{M}$	N_2	298	$1,4 \cdot 10^{14}$		130
$\text{Cl} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{NOCl} + \text{M}$	He	293	$3,5 \cdot 10^{16}$	$e^{\frac{1100}{RT}} (270-620^\circ\text{K})$	131
	Ar	293	$3,9 \cdot 10^{16}$		131
	O_2	293	$3,9 \cdot 10^{16}$		131
	N_2	293	$3,5 \cdot 10^{16}$	$e^{\frac{700}{RT}} (270-620^\circ\text{K})$	131
	Cl_2	293	$3,4 \cdot 10^{16}$		131
	SF_6	293	$3,5 \cdot 10^{16}$	$e^{\frac{1200}{RT}} (270-620^\circ\text{K})$	131
$\text{O} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{M}$	$\text{SO}_3 (?)$	296	$3,0 \cdot 10^{16}$		90
$\text{O} + \text{SO} + \text{M} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{M}$	Ar	300	$3,2 \cdot 10^{17}$		132

паров воды ($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{Ar}} \approx 30$, почти не меняется с температурой). Этот факт сильно затрудняет изучение верхнего предела (и особенно его температурной зависимости), так как присутствие даже малых следов водяного пара в зоне реакции может существенно понизить верхний предел. Семенов ¹⁰⁸ считает, что здесь возможно своеобразное химическое взаимодействие за счет образования комплекса $\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Скорости других реакций этого типа (табл. 5) в целом по порядку величины находятся в тех же пределах, что и скорости атомной рекомбинации. Отрицательный температурный коэффициент в этих реакциях довольно мал.

3. Температурная зависимость константы скорости

Интересной и важной особенностью реакций тройной рекомбинации, отличающей их от других элементарных реакций, является отрицательная температурная зависимость константы скорости, т. е. отрицательное значение эффективной энергии активации $E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$. Этот факт установлен теперь вполне надежно для подавляющего большинства реакций данного класса (см. табл. 1—3, 5, 6, рис. 2). Качественно оба возможных двухстадийных механизма рекомбинации могут объяснить отрицательную энергию активации. Она связана с тем, что вероятность распада промежуточного комплекса растет с увеличением температуры быстрее, чем вероятности бинарных соударений в обеих стадиях процесса.

Развитие методики экспериментов в ударных трубах позволило значительно расширить пределы известной температурной зависимости констант. Результаты опытов по измерению $k(T)$ обычно выражают в терминах либо экспоненциальной функции $k = Ae^{-E/RT}$ ($E < 0$), либо степенной функции $k = B/T^n$ ($n > 0$) [или $k = B'(T_0/T)^n$] (табл. 6). Однако

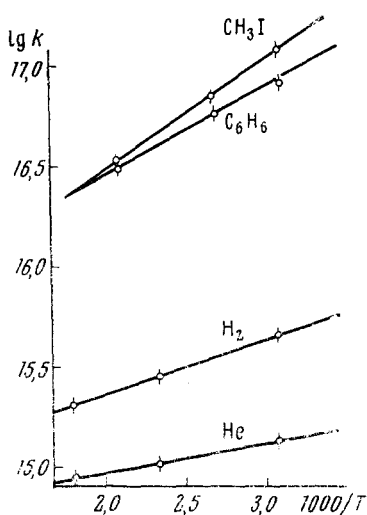


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости рекомбинации атомов йода при умеренных температурах¹²⁰

более тщательные измерения показали^{135, 136}, что существует разница в параметрах E и n , полученных при низких температурах (флеш-фотолиз) и при высоких (ударные трубы). Так, Рассел¹³⁵ пришел к выводу, что в формуле $k = B/T^n$ для рекомбинации атомов I и Br на инертных газах при высоких температурах следует брать в среднем $n = 1,5$, в то время как при низких температурах экспериментальные данные лучше описываются той же формулой, но с $n = 3$. Эти значения указаны лишь приблизительно и согласуются далеко не со всеми экспериментальными данными. Говорить о точных значениях n или других параметров трудно, так как результаты, полученные при высоких температурах, могут иметь значительные ошибки и не очень хорошо согласуются между собой (см. табл. 6). Но сам факт усложнения температурной зависимости представляется бесспорным. Впрочем, в настоящее время необходимо признать, что вряд ли вообще какая-нибудь элементарная химическая реакция

может быть более или менее хорошо охарактеризована при помощи аррениусовской (или, тем более, степенной) функции с постоянными параметрами в широком интервале температур^{137 *}.

Абсолютные величины эффективной энергии активации в этих реакциях невелики и варьируют в пределах от 0 до 5 ккал/моль. Так, например, Стронг и др.¹²⁸ при флеш-фотолизе смесей галоген + инертный газ в интервале 25–160° получили следующие значения энергии активации:

* В данном случае одной из возможных причин является также то обстоятельство, что соотношение между механизмами ET и RMC может меняться в зависимости от температуры.

ТАБЛИЦА 6

Опытная температурная зависимость константы скорости тройной рекомбинации атомов иода (коэффициенты, $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, E , кал/моль)

Третье тело, М	Интервал темпе- ратур, ° К	Эмпирическая формула	Ссылки на литературу	Третье тело, М	Интервал темпе- ратур, ° К	Эмпирическая формула	Ссылки на литературу
Гелий	293—523	$7,6 \cdot 10^{14} \exp(400/RT)$	123	CO_2	293—523	$6,7 \cdot 10^{14} \exp(1750/RT)$	123
		$4,7 \cdot 10^{11} T \exp(1400/RT)$	123			$7,4 \cdot 10^{11} T \exp(2400/RT)$	123
	323—543	$1,41 \cdot 10^{15} (298/T)^{0,80}$	122		1000—1600	$1,6 \cdot 10^{14} (1000/T)^{4,74}$	133
		$4,8 \cdot 10^{14} \exp(660/RT)$	122			$1,3 \cdot 10^{14} \exp(9460/RT)$	133
Аргон	1000—1600	$5,3 \cdot 10^{14} (1000/T)^{2,85}$	133	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	298—493	$3,5 \cdot 10^{16} (298/T)^{2,16}$	127
		$1,04 \cdot 10^{13} \exp(7960/RT)$	133			$2,3 \cdot 10^{15} \exp(1650/RT)$	127
	293—523	$3,1 \cdot 10^{14} \exp(1300/RT)$	123	CH_3I	323—543	$2,3 \cdot 10^{17} (298/T)^{3,24}$	122
		$3,3 \cdot 10^{11} T \exp(2000/RT)$	123			$1,50 \cdot 10^{15} \exp(2550/RT)$	122
	298—1600	$2,98 \cdot 10^{15} (298/T)^{1,33}$	127	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	293—523	$4,23 \cdot 10^{15} \exp(2400/RT)$	123
		$4,7 \cdot 10^{14} \exp(1130/RT)$	127			$4,4 \cdot 10^{12} T \exp(3100/RT)$	123
	1060—1860	$7,4 \cdot 10^{14} (1000/T)^{1,90}$	134	C_6H_6	293—523	$4,32 \cdot 10^{15} \exp(1700/RT)$	123
	1000—1600	$7,3 \cdot 10^{14} (1000/T)^{1,77}$	133			$4,4 \cdot 10^{12} T \exp(2400/RT)$	123
Водород		$7,6 \cdot 10^{18} \exp(4560/RT)$	133	Толуол	323—543	$1,0 \cdot 10^{17} (298/T)^{2,53}$	122
	323—543	$4,93 \cdot 10^{15} (298/T)^{1,48}$	122			$3,9 \cdot 10^{15} \exp(1970/RT)$	122
		$6,6 \cdot 10^{14} \exp(1220/RT)$	122		293—523	$1,87 \cdot 10^{15} \exp(2700/RT)$	123
Азот	1000—1600	$1,03 \cdot 10^{14} (1000/T)^{1,38}$	133			$2,0 \cdot 10^{12} T \exp(3400/RT)$	123
		$1,37 \cdot 10^{14} \exp(4240/RT)$	133	Мезитилен	295—427	$3,4 \cdot 10^{14} \exp(4100/RT)$	123
	1060—1860	$7,08 \cdot 10^{14} (1000/T)^{1,91}$	134			$3,6 \cdot 10^{11} T \exp(4800/RT)$	123
Кислород	293—523	$5,1 \cdot 10^{14} \exp(1500/RT)$	123	I_2	293—523	$5,3 \cdot 10^{11} T \exp(5300/RT)$	123
		$5,3 \cdot 10^{11} T \exp(2200/RT)$	123		298—1600	$4,5 \cdot 10^{10} T^{3/2} \exp(5320/RT)$	127

—1,4; —2,0; —1,2 ккал/моль соответственно для рекомбинации I в Ag, Bg в Ag и Bg в O₂. Анализ экспериментальных данных, проведенный Банкером и Дэвидсоном¹⁷, показывает, что величина отрицательного температурного коэффициента выше для тех газов, которые более эффективны при низких температурах. Соответственно, опять-таки, существует корреляция между величиной E и точками кипения, критическими температурами и т. п. Этот вывод не подтверждается более ранними результатами Рассела и Саймонса⁸⁰, которые менее надежны в отношении температурной зависимости, так как в них не была учтена поправка на высокую эффективность $M=I_2$ (см. стр. 1370).

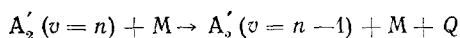
Согласно Хусейну и Притчарду¹³⁸, существование переменной отрицательной энергии активации может быть легко интерпретировано в терминах ЕТ-механизма, если допустить, что столкновение с третьей частицей приведет к дезактивации образовавшейся возбужденной («лазентной») молекулы только в том случае, когда энергия относительно-го движения рекомбинирующих лежит в интервале между двумя критическими значениями, от ϵ_0 до ϵ_1 (выше ϵ_1 дезактивация не происходит). Тогда константа скорости рекомбинации должна иметь вид

$$k = z[\exp(-\epsilon_0/RT) - \exp(-\epsilon_1/RT)] \quad (4)$$

Дифференцирование этого выражения показывает, что k будет уменьшаться при возрастании температуры, если $\epsilon_0 < RT$ и $\epsilon_1 - \epsilon_0 \ll RT$. Разумно положить $\epsilon_0 = 0$; тогда если принять, например, $\epsilon_1 = 0,1$ и $0,5$, то для рекомбинации получим соответственно $E_{300-400} = -0,68$ и $-0,51$; $E_{1000-2000} = -2,72$ и $-2,53$ (в ккал/моль; индексы при E означают интервал температур). Полученные таким образом численные значения весьма правдоподобны, несмотря на сильно упрощенный характер данной модели: они обнаруживают правильный порядок величины температурного коэффициента, который по абсолютной величине увеличивается при высоких температурах, в согласии с результатами большинства экспериментов.

4. Распределение энергии среди продуктов рекомбинации. Повторная диссоциация и ее влияние на температурную зависимость константы скорости

В свете последних экспериментальных и теоретических данных о процессах переноса энергии достоверно известно, что переход колебательной энергии в поступательную, т. е. процесс вида



(штрих обозначает колебательно возбужденную молекулу), весьма затруднен и идет значительно медленнее, чем переход с одного колебательного уровня на другой. Эффективная дезактивация A'_2 требует очень большого числа тепловых соударений, т. е. происходит с очень большим временем релаксации. Поэтому логично ожидать, что в результате элементарной экзотермической реакции образуются колебательно возбужденные молекулы, которые потом постепенно дезактивируются путем соударений с молекулами инертного газа. Это подтверждается серией опытов с элементарными бимолекулярными и тримолекулярными реакциями вида $A + BC \rightarrow AB' + C$ и $A + B + C \rightarrow AB' + C$. Так, например, по данным Макграта и Норриша¹³⁹, реакция атомарного кислорода с озоном

протекает как $O + O_3 \rightarrow O_2' (v=17) + O_2$. Кашион и Поляни¹⁴⁰⁻¹⁴³, а также Чептерс и Поляни¹⁴⁴, изучая реакцию $H + Cl_2 \rightarrow HCl' + Cl$, пришли к аналогичным выводам: энергетическое распределение образующихся продуктов оказалось сдвинутым относительно больцмановского в направлении высших колебательных уровней. Из тримолекулярных реакций можно привести в качестве примера процесс рекомбинации атомов азота, для которого доказано^{141, 145, 146} образование молекулы N_2' на уровне $v=4$.

Под таким углом зрения Виллермо¹⁴⁷ провел исследование рекомбинации водорода термокинетическим методом, в основе которого лежит следующая простая идея: если выделившаяся при рекомбинации энергия мгновенно переходит на поступательно-вращательные степени свободы, то скорость выделения тепла должна быть равна скорости расхождения атомов (известной из других опытов); в противном случае скорости разные. Именно последнее и показал опыт.

Поляни¹¹⁸ предположил, что, поскольку продуктом рекомбинации является сильно колебательно-возбужденная молекула A_2 , важную роль может играть ее повторная диссоциация (редиссоциация) с верхних колебательных уровней. Поляни произвел приближенный расчет вероятности повторной диссоциации при 300 и 600°K, приняв, что расстояние между соседними колебательными уровнями вблизи порога диссоциации постоянно и что существует некоторое характеристическое значение для вероятности изменения квантового числа на одну и ту же величину, причем не зависящее от температуры. Расчет показывает, что полная редиссоциация со всех уровней при втором и третьем столкновениях составляет 0,175 при 300°K и 0,29 при 600°K. Это соответствует уменьшению доли рекомбинации при возрастании температуры, т. е. вносит определенный вклад в отрицательную температурную зависимость константы скорости. Для интервала 300—600°K Поляни получает величину эффективной энергии активации $E = -0,85$ ккал/моль. Предсказанная таким образом величина в два-три раза меньше экспериментальной энергии активации, но возможно, что вследствие указанных допущений она представляет собой нижний предел.

Повторная диссоциация является лишь одним из факторов, вносящих вклад в отрицательную температурную зависимость, но очевидно, что корректный учет этого явления может в значительной мере способствовать полному пониманию экспериментально наблюдаемых величин.

5. Отклонения от тримолекулярности. Аномально высокие эффективности некоторых третьих тел

Первые опыты по изучению рекомбинации атомов свидетельствовали о точном соблюдении тримолекулярного закона. Однако в 1954—1955 гг. Кристи, Гаррисон, Норриш и Портер^{121, 149}, уточнив результаты своего предыдущего исследования¹²⁰ рекомбинации атомов иода на благородных газах в более широких экспериментальных условиях, обнаружили отклонения от простой зависимости

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_M [I]^2 [M] \quad \text{при изменении отношения концентрации } [I_2]/[M] \text{ (рис. 3).}$$

Результаты опытов показали, что эффективная константа скорости образования молекул в широких пределах является линейной функцией отношения $[I_2]/[M]$, причем эта зависимость резко изменяется при малых значениях $[I_2]/[M]$.

В первой серии опытов¹²⁰ зависимость константы скорости от $[I_2]/[M]$, по-видимому, маскировалась «термическим эффектом». Ввиду экзотермичности рекомбинации в ходе последней происходит нагревание газовой смеси. Точное значение выделившейся теплоты ΔQ зависит от средней длины волны поглощаемого света; если принять в качестве максимальной величины ΔQ 60 ккал на 1 моль иода и предположить адиабатичность процесса, можно оценить повышение температуры как $\Delta T = 3 \cdot 10^4 \Delta[I]/c_v[M]$. Здесь $\Delta[I]$ — изменение концентрации свободных атомов иода, а c_v — теплоемкость третьего тела M , которое присутствует в избытке. Для одноатомного газа $\Delta T = 10^4 \Delta[I]/[M]$, и при $[M] = 100$ мм и $[I]_0 = 0,1$ мм рт. ст. получаем: $\Delta T = 10^\circ$ после полной рекомбинации. Непосредственное влияние этого повышения температуры вряд ли существенно, но возникающий при этом градиент температуры может быть важен⁸⁰. Данный термический эффект, возрастающий с $[I_2]/[M]$, проявляется в понижении наблюдаемой константы скорости по ходу рекомбинации, компенсируя тем самым истинное увеличение константы с ростом $[I_2]/[M]$. Для объяснения последнего была постулирована быстрая реакция: $I + I + I_2 \rightarrow I_2' + I_2$. Учет ее наряду с процессом $I + I + M \rightarrow I_2 + M$ ведет к изменению кинетического закона:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_M [I]^2 [M] + k_{I_2} [I_2] [I]^2 = k_{\text{нач}} [I]^2 [M] \quad (5)$$

$$k_{\text{нач}} = k_M + k_{I_2} [I_2]/[M] \quad (6)$$

где k_M и k_{I_2} — истинные тримолекулярные константы для третьих тел M и I_2 соответственно, а $k_{\text{нач}}$ — эффективная константа скорости, экспериментально

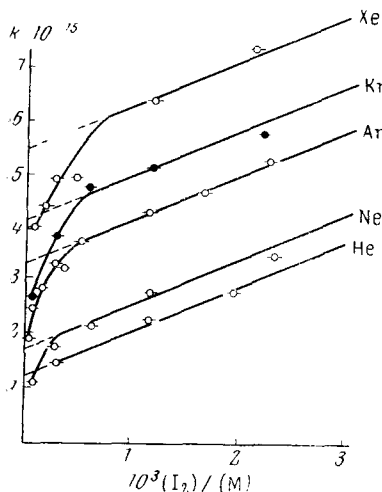


Рис. 3. Отклонения от тримолекулярности в рекомбинации атомов иода¹⁵⁰

определяемая в начальной стадии рекомбинации. Как видно из уравнения (6), она действительно линейно зависит от $[I_2]/[M]$, и параллельность прямых на рис. 3 хорошо подтверждает, что угловой коэффициент связан лишь с эффективностью молекулы I_2 как третьего тела и не зависит от природы инертного газа M . Наклон прямых на рис. 3 соответствует значению $k_{I_2} \approx 8,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при комнатной температуре, что приблизительно в 260 раз больше k_{Ar} (по данным Банкера и Дэвидсона¹²⁷ — в 650 раз). Очевидно, что столь высокая эффективность I_2 не может быть объяснена одним только увеличением кинетического сечения столкновения. Однако еще в 1932 г. Роллефсон и Эйринг¹⁵¹ теоретически предсказали возможность существования относительно устойчивых трехатомных молекул галогенов.

Предположение об образовании такой молекулы I_3 в ходе рекомбинации атомов иода хорошо объясняет аномально высокую эффективность $M = I_2$. По оценке Семенова¹⁰⁸, приведенные экспериментальные результаты соответствуют величине $\Delta E \approx -6$ ккал/моль для энергии образования I_3 в реакции

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости рекомбинации атомов брома и хлора при температурах, близких к комнатной

Третье тело, М	$k \cdot 10^{-15}$, см ³ ·моль ⁻² ·сек ⁻¹	Ссылки на литературу	Третье тело, М	$k \cdot 10^{-15}$, см ³ ·моль ⁻² ·сек ⁻¹	Ссылки на литературу
$\text{Br} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$			$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$		
Ag	2,4	77	He	3,0	152
	3,73	128	Ag	4,0	152
	2,7	154		4,25	45,46
	2,0	155	Cl ₂	27	152
Br ₂	49	154		0,3**	157
	48*	156		20,4	45,46
	260	155	O ₂	7,9***	158
Cl ₂	15*	156			
CO ₂	9,8	77			
	7,8	128			
O ₂	5,8	77			
	7,9	128			
H ₂	4,0	77			
He	1,4	77			
N ₂	4,5	77			
CH ₄	6,5	77			

* Приведенные результаты получены из исследования фотохимической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ путем сравнения эффективностей Br_2 и Cl_2 с CO_2 , причем для последней был взят результат работы⁷⁷ (непосредственное определение затруднено ввиду гетерогенности термической реакции).

** Этот результат сильно расходится с данными других авторов; возможно, что примененный здесь метод может давать мало надежные результаты в присутствии возбужденных частиц⁴⁵.

*** Измерено при 229°.

ТАБЛИЦА 8

Константы скорости рекомбинации атомов галогенов при высоких температурах

Третье тело, М	T, °K	$k \cdot 10^{-15}$, см ³ ·моль ⁻² ·сек ⁻¹	Ссылки на литературу	Третье тело, М	T, °K	$k \cdot 10^{-15}$, см ³ ·моль ⁻² ·сек ⁻¹	Ссылки на литературу
$\text{I} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{I}_2 + \text{M}$				$\text{Br} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$			
He	1300	0,25	133	He	1700	0,32	161
Ag	1300	0,45	133	Ag	1770	0,29	162
	1460	0,36	134		1600	0,33	81
O ₂	1300	0,53	133		1700	0,40	161
N ₂	1300	0,71	133	HBr	1600	0,39	163
	1460	0,35	134	Br ₂	1600	2,6	81
I ₂	1300	13,5	133		1600	3	163
					1770	0,73	162
$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$				$\text{F} + \text{F} + \text{M} \rightarrow \text{F}_2 + \text{M}$			
Ag	1600	2,5	159	Ag	1400	0,007	153
	2100	0,17	160				

* В таблице даны значения констант для середины температурного интервала, в котором проводились измерения.

$\text{I} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3$; Банкер и Дэвидсон¹⁷ приводят для этой же реакции значения $\Delta H^0 = -5,3$ ккал/моль, $\Delta S^0 = -20$ э. е. *

Константа скорости k_{I_2} падает с температурой значительно быстрее, чем это имеет место для менее эффективных третьих тел (см. табл. 6): при

* Здесь ситуация отличается от имевшей место в случае рекомбинации H-атомов (см. стр. 1361), так как двухатомная молекула продукта является химически активным третьим телом. Было бы интересным проведение экспериментов по изучению эффективности свободных атомов галогенов в качестве М.

1300° К отношение k_{I_2}/k_{Ar} уже не превышает 30¹³³. Этот факт хорошо согласуется с изложенной в II, 3 общей тенденцией возрастания отрицательного температурного коэффициента с возрастанием эффективности рекомбинации.

В случае рекомбинации атомов Вг также достоверно известно, что частица $M = Br_2$ отличается повышенной эффективностью, хотя и не в такой степени (табл. 7, 8); еще меньший относительный эффект наблюдается^{45, 152} для $M = Cl_2$ в реакции $Cl + Cl + M$, и, наконец, существуют лишь качественные данные о том, что в рекомбинации атомов F молекулярный фтор несколько эффективнее аргона¹⁵³.

Обнаруженные Кристи и др.^{121, 149} отклонения константы скорости от формы уравнения (6) при низких значениях $[I_2]/[M]$ (см. рис. 3) впервые, по-видимому, указали на нарушение равновесного распределения в рекомбинации атомов. Обобщая различные экспериментальные данные, Кристи¹⁵⁰ пришла к выводу, что отклонения от линейности может быть связано с замедлением колебательной дезактивации возбужденной молекулы I_2' (образованной в рекомбинации) при уменьшении концентрации I_2 . Хотя известно, что молекулы иода первоначально образуются на высоких колебательных уровнях, все же всегда предполагают, что из двух возможных процессов:



стадий, определяющей скорость, является рекомбинация (a), т. е. считают, что процесс (b) идет достаточно быстро. Это предположение оправдано, если различные газы имеют одинаковую эффективность в двух данных процессах. Если, однако, молекулярный иод намного (в 10⁴ раз и более) эффективнее инертного газа в дезактивации I_2' , то процесс (b) тогда идет глазным образом как $I_2' + I_2 \rightarrow 2I_2$ ($\nu < 3$) даже при очень низких значениях $[I_2]/[M]$; когда вклад $M = I_2$ в общую скорость рекомбинации (a) пренебрежимо мал, в таком случае стадией, определяющей скорость, может стать процесс (b) при условии $k_b[I_2][I_2] < k_M[I_2][M]$. Тогда отклонение от линейности наступит при значении $([I_2]/[M])_{откл} = k_M[I_2]/k_b[I_2]$, и в исходных условиях опыта $([I_2]/[M])_{откл}$ должно быть пропорционально k_M , как и найдено экспериментально (см. рис. 3).

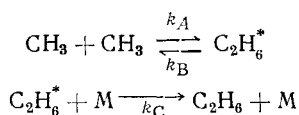
Никитин^{164, 165}, однако, считает, что для реакции рекомбинации в условиях импульсного фотолиза такая интерпретация неверна; согласно его оценкам, в данном случае (рекомбинация иода) неравновесность возникает за счет замедления перехода между возбужденным и основным электронным состоянием I_2 . При образовании системы $I_2' \rightarrow I_2$ возникают электронные термы, сильно отличающиеся от термов двух изолированных молекул I_2 , и с большой вероятностью происходят неадиабатические переходы в области сильного сближения термов комплекса $I_2' - I_2$. При взаимодействии I_2 с атомом инертного газа нельзя ожидать сильного изменения в расположении электронных термов; таким образом объясняется большое различие в эффективности релаксации I_2' при столкновении с $M = I_2$ и с атомами инертного газа.

Следует отметить, что очень высокие эффективности наблюдаются и в других случаях, когда возможна химическая связь: например, при $M = NO$ в реакциях рекомбинации атомов галогенов (см. табл. 4).

6. Эффект третьего тела в рекомбинации алькильных радикалов

Являясь достаточно сложными частицами, алкильные радикалы при рекомбинации имеют относительно большую вероятность стабилизации за счет внутреннего перераспределения энергии; тем не менее в условиях низких давлений роль дезактивации при столкновениях с третьим телом возрастает, приводя к существенным отклонениям в сторону третьего порядка. Кинетическая схема для этих реакций обычно выражается в терминах механизма передачи энергии (ЕТ); при этом из общих уравнений видно, что эффект третьего тела начинает сказываться при тем больших давлениях, чем меньше дезактивирующая способность третьего тела. Кроме того, этот эффект становится сильнее с возрастанием температуры за счет уменьшения времени жизни комплекса R_2^* , что указывает на существенную роль, которую он может играть в высокотемпературных процессах типа пиролиза.

Ряд опытов ¹⁶⁶⁻¹⁷⁴ позволил к настоящему времени получить довольно много численные количественные данные о простейшем процессе такого типа — рекомбинации метильных радикалов:



откуда скорость накопления этана

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \frac{k_A k_C}{k_B + k_C [\text{M}]} [\text{CH}_3]^2 [\text{M}] \quad (7)$$

а при условии $k_C [\text{M}] \ll k_B$ реализуется третий порядок:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \frac{k_A k_C}{k_B} [\text{CH}_3]^2 [\text{M}] = k_{\text{эфф}} [\text{CH}_3]^2 [\text{M}] \quad (8)$$

Ингольд и Лоссинг ¹⁶⁶ измерили масс-спектроскопическим методом скорость рекомбинации метильных радикалов из термического распада диметилртути и нашли отрицательную температурную зависимость скорости, не обнаружив при этом отклонений от второго порядка с изменением давления гелия от 18,5 до 4,8 мм рт. ст.; последнее противоречит как наблюдаемой отрицательной температурной зависимости, так и малой дезактивирующей способности, ожидаемой для гелия. Действительно, повторные наблюдения ¹⁶⁷, как и следовало ожидать, выявили линейную зависимость от $[\text{He}]$. Что же касается отрицательной температурной зависимости скорости (по Ингольду и Лоссингу $E = -2,2$ ккал/моль), то она хорошо согласуется с известными общими свойствами реакций тройной рекомбинации, хотя возможно и другое объяснение этого явления в случае рекомбинации радикалов CH_3 , безотносительное к отклонениям в сторону третьего порядка ¹⁷⁵.

Исследование эффекта третьего тела в этой реакции выполнили Кистяковский и Робертс ¹⁶⁸ и, почти одновременно, Додд и Стеси ¹⁶⁹ в опытах по фотолизу ацетона. Эти опыты показали, что при температурах 150—250° отклонения становятся существенными при давлениях около 10 мм рт. ст., что хорошо согласуется с теоретическим предсказанием

Маркуса¹⁷² о наличии переходной области вблизи 5 мм рт. ст. Согласно Додду и Стеси¹⁶⁹, скорость спонтанной диссоциации $C_2H_6^*$ при 250° не больше $6 \cdot 10^7$ сек.⁻¹ (время жизни $\geq 1,6 \cdot 10^{-8}$ сек.) и растет с повышением температуры, а для эффективностей различных третьих тел в дезактивации $C_2H_6^*$ эти авторы получили следующие значения (по отношению к ацетону): Ag (<0,03); CO₂ (0,03); C₄F₁₀ (0,2); CF₃·C₆F₁₁ (0,3); C₆H₆ (1,0); ацетон (1,0), при температуре около 250°. При этом абсолютные величины эффективных констант третьего порядка намного выше, чем в случае рекомбинации атомов.

Из более поздних исследований к важным результатам привели опыты Тоби и Вейсса¹⁷³ по фотолизу азометана. Последний оказался примерно в три раза менее эффективным дезактивирующим агентом, чем ацетон, что позволяет расширить область изучения эффекта третьего тела на более высокие давления. В качестве третьих тел были изучены также CO₂ и SF₆, причем их эффективности по отношению к азометану оказались равными соответственно 0,04 и 0,24.

Большое число экспериментальных данных по рекомбинации радикалов CH₃ в переходной области проанализировал Кондратьев¹⁷⁶. На основании этого анализа были получены наиболее достоверные значения кинетических характеристик процесса.

При рассмотрении реакций этильных и более сложных радикалов ситуация несколько усложняется. Качественно ясно, что эффект третьего тела будет здесь проявляться при еще более низких давлениях; кроме того, параллельно рекомбинации будут идти реакции диспропорционирования, усложняющие состав продуктов.

Брэдли, Мелвилл и Робб¹⁷⁷ в опытах по фотолизу диэтилртути изучили кинетику и состав продуктов взаимодействия этильных радикалов; при этом явно был обнаружен эффект третьего тела при низких давлениях M=Ne. Однако интерпретация авторами экспериментальных данных в этой области несовместима с механизмом передачи энергии. Авторы исходят из того, что тройная рекомбинация радикалов C₂H₅ — независимая реакция, идущая параллельно бимолекулярной рекомбинации и диспропорционированию. В таком случае состав продуктов будет линейной функцией давления вида

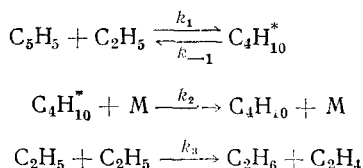
$$\frac{[\text{бутан}]}{[\text{этан}]} = \frac{1}{R} + \frac{k_{\text{тр}}}{k_p + k_d} \cdot \frac{1+R}{R} [M]. \quad (9)$$

где k_p и k_d — константы скорости бимолекулярных реакций рекомбинации и диспропорционирования, $k_{\text{тр}}$ — константа тройной рекомбинации, $R = k_d/k_p$, т. е. отношение $\frac{[\text{этан}]}{[\text{бутан}]}$ в отсутствие тримолекулярного процесса. Из уравнения (9) путем экстраполяции до $[M] = 0$ получают значение R , а затем

$$\frac{k_{\text{тр}}}{k_p + k_d}$$

Но исходное представление о раздельном протекании бимолекулярной и тримолекулярной рекомбинации радикалов вызывает возражения. Оно приводит к выводу, что при достаточно высоких давлениях тройная рекомбинация полностью «подавит» бимолекулярную, тогда как опыт, напротив, указывает на выполнение закона третьего порядка лишь при весьма низких давлениях. Скорее всего, как и в более простых случаях, эти реакции представляют собой один и тот же процесс.

способный изменить порядок в зависимости от давления:



и отношение концентраций продуктов тогда запишется в виде зависимости

$$\frac{[\text{бутан}]}{[\text{этан}]} = \frac{k_1 k_2}{k_3} \frac{[\text{M}]}{k_{-1} + k_2 [\text{M}]}$$

которая и является, по-видимому, истинной. Эта зависимость близка к линейной лишь при $[\text{M}] \ll k_{-1}/k_2$; экстраполяция же к $[\text{M}] = 0$ при наличии экспериментальных точек, лежащих относительно далеко от этого значения, может привести к большим ошибкам. При $[\text{M}] \rightarrow 0$ имеем:

$$\frac{[\text{бутан}]}{[\text{этан}]} \rightarrow \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_3} [\text{M}] \rightarrow 0, \text{ если только в вышеприведенной схеме учтены}$$

все важные элементарные стадии.

Любопытно, что при гораздо более высоких давлениях, когда ЕТ-механизм дает второй порядок, принципиально возможно параллельное протекание тройной рекомбинации, но только по механизму RMC, т. е. с другой константой скорости. Иными словами, речь идет о возможности существования второй переходной (в смысле изменения порядка) области давления. К сожалению, пока не имеется данных по кинетике рекомбинации радикалов в условиях, где можно было бы ожидать наличия этого эффекта.

Относительно роли третьего тела в реакциях более сложных радикалов имеется крайне мало сведений. Теоретически, однако, для каждого такого случая возможно предсказание области давлений, где должен измениться кинетический порядок рекомбинации¹⁹⁷.

III. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В последнее время опубликовано много теоретических работ по проблеме тройной рекомбинации атомов. Эти исследования содержат как обсуждение общей динамики взаимодействия трех атомов в ходе рекомбинации, так и анализ возможных двухстадийных механизмов процесса с позиции классической и квантовой механики и статистической физики. Обзор современных теорий атомной рекомбинации можно найти в работах^{165, 203}. Здесь же мы остановимся только на возможности интерпретации кинетики тройной рекомбинации на основе наиболее простых теоретических представлений — кинетической теории столкновений и метода активированного комплекса.

1. Теория столкновений

Как и для других элементарных газофазных реакций, первые попытки интерпретации экспериментальных данных по тройной рекомбинации были связаны с использованием формулы Аррениуса (1). До открытия и систематического исследования отрицательной температур-

ной зависимости обычно полагали в этой формуле $E=0$, считая, что присоединение свободных атомов или более сложных парамагнитных частиц, обладающих неспаренными спинами, не требует энергии активации. Задача, таким образом, сводилась к вычислению предэкспоненциального множителя формулы (1), отождествляемого с числом тройных столкновений z (возможно, с точностью до некоторого стерического фактора $s \leq 1$, так что $A=sz$). По наиболее ранней оценке Боденштейна²

$$\frac{\tau_{12}}{\tau_\lambda} \approx \frac{d}{\lambda} \quad (10)$$

где τ_{12} — длительность обычного (бинарного) столкновения, τ_λ — продолжительность свободного пробега, λ — его средняя длина, d — диаметр молекулы. Но доля всего времени, в течение которой образованная молекула претерпевает столкновения, равна примерно отношению числа тройных столкновений к общему числу столкновений. При атмосферном давлении это составляет 1/1000; между тем опыты Рабиновича⁷⁵⁺⁷⁹ показали, что тройная рекомбинация идет более эффективно.

Толмен³ исходил из вычисления среднего времени жизни пары, образовавшейся в бинарном столкновении, когда частицы сближаются на расстояние не больше δ . Тогда число упругих столкновений трех частиц в идеальном газе, если пренебречь стерическим факторам, можно вычислить по формуле (2).

Другие авторы предложили иные варианты расчета числа тройных столкновений, отличающиеся главным образом принятой моделью: по Герцфельду¹¹, например, получается та же формула, но δ трактуется как средний диаметр сталкивающихся частиц; по Сыркину¹⁷⁸, тройное столкновение имеет место тогда, когда все три частицы находятся в сфере радиуса r , и формула несколько отличается от (2). Таким образом, во всех этих формулах содержится неопределенный параметр, так или иначе характеризующий эффективную область действия межмолекулярных сил. В формуле Толмена (2) этот параметр (δ) есть максимальное расстояние между частицами 1 и 2, 1 и 3.

Следует отметить, что в случае рекомбинации атомов на не очень эффективных инертных газах, при условии разумного выбора δ , уже эта простейшая формула сама по себе дает неплохое согласие с экспериментальной константой скорости^{108, 179}. Последнее касается, разумеется, лишь абсолютной величины константы, и согласие наблюдается при температурах, близких к комнатной. В более широких пределах формула (2), естественно, противоречит опыту, так как она не выражает в общем константу скорости; это видно уже из того, что она предсказывает возрастание константы с температурой по закону \sqrt{T}^* . Кроме того, интерпретация более высоких эффективностей некоторых третьих тел (например, бензола или ряда других углеводородов) на основании одной только формулы (2) требовала бы аномально высоких значений кинетических диаметров¹⁸⁰. Рабинович¹⁵ дал подробную интерпретацию собственных и совместных с Вудом опытов⁷⁶⁻⁷⁹ по рекомбинации атомов $A+A$ на

* Строго говоря, в реальном газе зависимость z от температуры по формуле (2) более слабая ввиду изменения диаметров по закону Сутерланда:

$$d^2 = d_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right)$$

ТАБЛИЦА 9

Опытные значения $(2\tau_{AA} + \tau_{AM})\beta \cdot 10^{13}$ сек.

А	Третье тело, М										Ссылки на литературу
	He	H ₂	Ar	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₁₂	neo-C ₃ H ₁₂	C ₃ H ₈	
Br	0,64	1,2	2,0	3,2	4,5	3,4	6,9				15
I	1,2	1,7	5,0	7,3	12,5	9,6	20,0				15
I			3,0					36	32	84	125

основе простой теории столкновений, обойдя затруднения, связанные с неопределенностью кинетического диаметра возбужденной молекулы $d_{A_2}^*$ в трактовке Штейнера⁶. С учетом двух возможных механизмов рекомбинации, т. е. $(A+A)+M$ и $(A+M)+A$, было получено общее число тройных столкновений, приводящих к рекомбинации:

$$z = 4 \sqrt{2} \pi d_{AM}^2 d_{AA}^2 \frac{RT}{m_A} \sqrt{\frac{m_A + m_M}{m_M}} N_A^2 N_M (2\tau_{AA} + \tau_{AM}) \beta \quad (11)$$

где τ_{AA} и τ_{AM} — времена жизни соответствующих комплексов, β — эффективность («стерический фактор»)*. Полагая экспериментальную константу скорости равной определенному таким образом числу столкновений, Рабинович вычислил из опытных данных величину $(2\tau_{AA} + \tau_{AM})\beta$. В табл. 9 эти значения приведены вместе с более поздними результатами для $A = I$; они несколько завышены, но в общем правильно передают тенденцию возрастания указанной величины при переходе к более сложным третьим телам.

Этот простой анализ процесса рекомбинации при тройных столкновениях ясно показывает, что высокая эффективность последних (по сравнению с первоначальной оценкой Боденштейна) зависит не столько от диаметра, сколько от большой разницы между расстоянием, на котором начинается взаимодействие, и расстоянием наибольшего сближения частиц. Что касается намного больших значений τ , вычисленных из опытов с бензолом и пентанами, то данное Рабиновичем объяснение, опирающееся на «клеякие» столкновения между атомом и М, более правдоподобно, чем возможность аномально больших сечений колебательной дезактивации A_2^* этими молекулами (ЕТ-механизм).

В более общем виде, если учесть все возможные механизмы течения тримолекулярной реакции $A+B+C$ и рассчитать сначала стационарные концентрации бинарных комплексов АВ, ВС и СА, модель упругого сферического столкновения приводит к следующей формуле для экспериментальной константы скорости¹⁸¹:

$$k = s_C z_{AB} \cdot c_{AB} \tau_{AB} e^{-E_C/RT} + s_A z_{BC} \cdot a_{BC} \tau_{BC} e^{-E_A/RT} + s_B z_{CA} \cdot b_{CA} \tau_{CA} e^{-E_B/RT} \quad (12)$$

Здесь z_{AB} , z_{AB-C} и т. д. — числа двойных столкновений между исходными частицами и между бинарным комплексом и третьей частицей; τ_{AB} и т. д. — времена жизни соответствующих бинарных комплексов, обратные константам скорости их распада; s — стерические факторы. Кстати, уже из такого простого рассмотрения следует, что вообще говоря для жесткой модели стерические факторы тримолекулярных реакций должны иметь более низкие значения, чем в бимолекулярных реакциях¹⁸². Действительно, из формулы (12) видно, что

* Более общий вывод должен, конечно, учесть, что $\beta \neq \text{const}$ для двух типов столкновений, т. е. соответствующий множитель должен быть заменен на $2\tau_{AA}\beta_1 + \tau_{AM}\beta_2$. При этом опыты Кристи и др.¹²⁰ показали, что в рекомбинации иода $\beta_1 < \beta_2$ (наилучшие значения $\beta_1 = 0,04$ и $\beta_2 = 0,7$).

$s_C = s_{AB} \cdot s_{AB \cdot C}$, если АВ и т. п. — реально образующиеся частицы, возникновение которых характеризуется своими значениями стерических факторов. Причем $s_{AB \cdot C}$ является стерическим фактором столкновения АВ + С при условии, что АВ образовалось, т. е. выражает условную вероятность соответствующей конфигурации АВ ... С. Так как s_{AB} и $s_{AB \cdot C}$ по своему смыслу суть величины, меньшие единицы, то ясно, что $s_C < s_{AB}$. Если эффективные энергии активации E_A, E_B, E_C малы, то стерические факторы, будучи сами функциями температуры, могут сильно влиять на температурную зависимость константы скорости^{182, 183}.

Разумеется, объяснение свойств тройной рекомбинации на основе простой кинетической модели столкновений бесструктурных частиц примитивно и является лишь первым приближением. Однако в целом ряде случаев простых систем оно приводит к надежным оценкам и способствует получению полезной информации из опытных данных.

Отметим здесь же одну трудность, общую для всех теорий тройной рекомбинации и полностью не преодоленную вплоть до настоящего времени, — проблему так называемого «статистического фактора». Возьмем для примера хорошо изученную рекомбинацию атомов иода. Как известно¹⁸⁴, два атома I, находящиеся в основном электронном состоянии $^2P_{3/2}$, могут взаимодействовать с образованием молекул $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_u$ и $^3\Pi_{2u, 1u}$, имеющих минимум на кривой потенциальной энергии. Допущение о возможности рекомбинации только в основное молекулярное состояние $^1\Sigma$ означало бы введение статистического фактора $1/16$ в выражение для константы скорости; учет других электронных состояний увеличивает этот фактор. Согласно¹⁵, взаимодействие рекомбинирующих атомов начинается на весьма далеких расстояниях, где различия в энергии между кривыми очень малы, так что возмущающее влияние третьего тела может в конечном счете привести к переходу с неустойчивой кривой на устойчивую — тогда вообще любое столкновение двух атомов при условии подхода третьего тела может быть эффективным для стабилизации, и всякое статистическое ограничение должно быть снято. По-видимому, это утверждение преувеличено; однако до настоящего времени нет единого мнения в этом вопросе, и разные авторы по-разному учитывают статистический эффект.

2. Тройная рекомбинация частиц и теория равновесных скоростей реакций.

Применение поверхностей потенциальной энергии.

Некоторые модификации теории столкновений и анализ траекторий

Определение константы скорости элементарного химического процесса методами теории абсолютных скоростей реакций (ТАСР) требует детальных сведений о взаимодействии между реагирующими частицами. Картину этого взаимодействия обычно представляют в виде поверхности потенциальной энергии¹⁸⁵.

Как общие методы построения и свойства потенциальных поверхностей, так и решение целого ряда конкретных задач в рамках ТАСР хорошо известны^{9, 186}; поэтому мы ограничимся здесь лишь некоторыми общими моментами, характерными для интересующего нас класса реакций.

Было показано⁹, что в ряде случаев для системы из трех атомов состоянием с наименьшей потенциальной энергией является коллинеарное — когда все три атома расположены на одной прямой (заметим, что

в системах с инертным третьим атомом возможны и другие конфигурации, эффективные для стабилизации образующейся молекулы). Для коллинеарной системы построение поверхности потенциальной энергии особенно удобно, и процесс может быть легко интерпретирован. На рис. 4 приведены такие поверхности, описывающие соединение атомов,

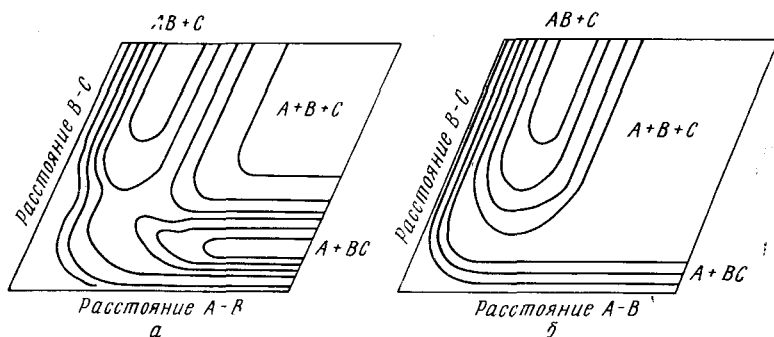


Рис. 4. Поверхности потенциальной энергии для реакции тройной рекомбинации: а — атомы В и С взаимодействуют химически; б — атомы В и С почти не взаимодействуют

$A + B + C \rightarrow AB + C$, для двух случаев: когда атомы В и С взаимодействуют в значительной степени и когда они почти не взаимодействуют. Плоское «плато» в правом верхнем углу соответствует полностью диссоциированному состоянию; если два атома образуют связь, то на рисунке получается глубокая «долина», которая при большом расстоянии до третьего тела параллельна соответствующей координатной оси. Рассмотрим первый случай. Если изображающая точка скатывается с плато прямо в долину $AB + C$, то поперечные движения, т. е. колебания, могут возратить ее обратно на плато, и реакция не происходит. Стабильная молекула образуется лишь тогда, когда точка под соответствующим углом, т. е. с достаточным запасом поступательной и колебательной энергии, скатится в долину $AB + C$ и пройдет через перевал в долину продуктов; при этом поступательная энергия преобразуется в колебательную. Если В и С достаточно сильно взаимодействуют, то долина, параллельная оси абсцисс, будет глубокой, а перевал, отделяющий ее от долины продуктов, — относительно низким, что проявится в высокой эффективности С как третьего тела. Именно этот случай реализуется, например, в рекомбинации $H + H + H$ (ср. II, 1). Если же третий атом инертен (рис. 4, б), то долина $A + BC$ будет неглубокой, плато — весьма обширным, и для протекания реакции необходимо попадание точки на участок с искривленными эквипотенциальными линиями (путь 1): в противном случае точка будет «отражаться» от нижнего края долины (путь 2). Это накладывает более сильные ограничения на угол, под которым точка должна покидать плато, существенно уменьшая тем самым вероятность реакции. Для конкретного случая $H + H + He$ Гершинович¹⁸⁷ построил точную поверхность потенциальной энергии; вероятность реакции действительно оказалась относительно малой. Аналогичное рассмотрение проводилось также в работе¹⁵.

Вычисление константы скорости рекомбинации трех атомов водорода методами ТАСР осуществили Эйринг, Гершинович и Сан⁵⁴:

$$k = \gamma \frac{g^{\neq}}{g_i} \cdot \frac{[2\pi(m_1 + m_2 + m_3) kTh^{-2}]^{3/2} \prod_{j=1}^3 (1 - e^{-h\nu_j/kT})^{-1}}{(2\pi m_1 kTh^{-2})^{3/2} (2\pi m_2 kTh^{-2})^{3/2} (2\pi m_3 kTh^{-2})^{3/2}} \cdot \frac{8\pi^2 \mathcal{V}^{\neq} kT}{h^2 \sigma^{\neq}} \frac{H\nu}{H\nu} \quad (13)$$

В этой формуле значком \neq отмечены величины, относящиеся к активированному комплексу; γ — коэффициент трансмиссии, g — электронная мультиплетность; \mathcal{I}^\neq — момент инерции; ν_j — частота колебаний; σ^\neq — число симметрии; $\bar{v} = (kT/2\pi\mu)^{\frac{1}{2}}$ — средняя скорость, с которой точка пересекает ось симметрии соответствующей поверхности потенциальной энергии (см. ^{9,186}). Фактор H представляет собой колебательную составляющую статистической суммы активированного комплекса, которая ответственна за осуществление в нем того распределения энергии, которое приводит к реакции. Формула (13) следует из более общей формулы, которую дает ТАСР для константы скорости любой тримолекулярной реакции⁸:

$$k = \gamma \frac{kT}{h} \frac{Q_{(A...B...C)^\neq}}{Q_A Q_B Q_C} e^{-E_0/RT} \quad (14)$$

где $Q_{(A...B...C)^\neq}$, Q_A , Q_B , Q_C — статистическая сумма активированного комплекса и полные статистические суммы исходных частиц, E_0 — нулевая энергия активации.

В работе⁵⁴ поверхность потенциальной энергии была построена в предположении, что для взаимодействия Н—Н кулоновский интеграл составляет 14% полной энергии связи* и не зависит от расстояния. Последнее допустимо, так как в расчетах подобного рода основное значение имеет лишь относительно небольшой участок конфигурационного пространства вблизи активированного состояния (кстати, поэтому возможны аналогичные допущения и для некоторых других параметров). Несколько дополнительных допущений о геометрии и частотах активированного комплекса позволили полностью вычислить константу скорости, которая оказалась равной $3,1 \cdot 10^{15}$. Те же авторы⁵⁴ рассмотрели возможность иной конфигурации активированного комплекса Н...Н...Н — в виде равнобедренного треугольника. В этом случае скорость образования H_2 оказалась меньше; тем не менее поправка на возможность нелинейной конфигурации может дополнительно приблизить теоретическое значение к опытному.

Применение методов ТАСР делает особенно удобным обсуждение проблемы предэкспоненциального множителя константы скорости, выраженной в виде формулы Аррениуса (1) или непосредственно формулы (14). Дело в том, что для обширного класса реакций, идущих с малой энергией активации, именно характер изменения предэкспонента (а точнее — стерического фактора) становится ответственным за температурное изменение константы скорости при достаточно высоких температурах. Это влияние предэкспонента может быть весьма сильным. Например¹⁸², в общем случае тримолекулярной реакции (между сложными частицами) предэкспонент в формуле (14) изменяется с температурой пропорционально $\phi(T)/T^5$, где через $\phi(T)$ обозначен вклад колебательных статистических сумм; таким образом, если частоты колебаний высоки, предэкспонент убывает с увеличением температуры пропорционально $1/T^5$.

Метод, разработанный Степуховичем и сотр.^{188–192} для бимолекулярных реакций, позволяет вычислить стерический фактор и предэкспонент на основе знания (или постулирования) геометрии и частот активированного комплекса, не требуя при этом знания энергии активации. Этот

* Возможность таких оценок рассматривается в ¹⁰⁸, Приложение II.

метод применим также и для тримолекулярных реакций. Поскольку число тройных столкновений зависит от температуры как \sqrt{T} , согласно (2) можно записать

$$E_{\text{эксп}} = E_0 + \frac{1}{2}RT \quad (15)$$

$$E_{\text{эксп}} = E_0 + RT^2 \frac{d \ln A^\ddagger}{dT} \quad (16)$$

где A^\ddagger — предэкспоненциальный множитель в формуле (14); тогда сравнение последней с формулой $k = sZe^{-E/RT}$ даст для стерического фактора выражение:

$$s = \gamma \frac{kT}{h} \frac{1}{z} \frac{Q_{(A...B...C)^\ddagger}}{Q_A Q_B Q_C} \exp \left\{ \frac{1}{2} + T \frac{d}{dT} \ln \frac{Q_{(A...B...C)^\ddagger}}{Q_A Q_B Q_C} \right\} \quad (17)$$

Степухович и Уманский¹⁸² применили этот метод и формулу (17) к приближенному расчету предэкспонентов, стерических факторов и констант скорости тройной рекомбинации атомов галогенов на атомах инертных газов, на основании гипотезы о треугольной конфигурации активированного комплекса. Предполагалось, что связь между атомом галогена и атомом инертного газа является ван-дер-ваальсовой, и энергия этой связи аппроксимируется потенциалом Леннарда — Джонса^{12—6} вида^{193, 194}:

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] \quad (18)$$

в котором ε_0 — глубина потенциальной ямы, а σ_0 — расстояние, на котором потенциал обращается в нуль (силы притяжения равны силам отталкивания). Для оценки σ_0 и ε_0 атомов галогенов были взяты значения, полученные из данных по вязкости для ближайшего инертного газа, а параметры взаимодействия вычислялись по правилам¹⁹³:

$$\sigma_0^{12} = \frac{1}{2} (\sigma_0^1 + \sigma_0^2); \quad \varepsilon_0^{12} = (\varepsilon_0^1 \varepsilon_0^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (19)$$

Считая, что положение инертного атома в комплексе соответствует экстремуму потенциальной энергии системы, можно определить характеристические частоты колебаний слабых ван-дер-ваальсовых связей:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial r^2} \right)_{r_0}} / \mu = \frac{3 \cdot 2^{1/3}}{\pi \sigma_0} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu}} \quad (20)$$

где $r_0 = 2^{1/6} \sigma_0$ — равновесное межуатомное расстояние.

Вычисленные по формуле (17) стерические факторы реакций $2I + M$ и $2Br + M$ оказались близкими между собой и имеющими значения порядка 10^{-3} при комнатной температуре, т. е. действительно ниже, чем для бимолекулярных реакций между атомами. Этого и следовало ожидать на основании сказанного в II, 2. Далее, обнаружился приблизительно линейный рост стерических факторов с увеличением температуры, противоположный их поведению в случае бимолекулярных реакций. С точки зрения термодинамики подобное изменение указывает на то, что энтропия активации растет с увеличением температуры, т. е. увеличива-

ется конфигурационная неупорядоченность активированного комплекса в большей степени, чем неупорядоченность исходного состояния. В рамках представления о двухстадийном течении тримолекулярных реакций это означает, что определяющей стадией является вторая, в которой образуется активированный комплекс из большего числа частиц, распадающийся подобно сложной частице. Чем выше температура, тем быстрее он будет распадаться. Повышение температуры оказывает такое же влияние, как в мономолекулярных реакциях, хотя последние происходят с положительной энтропией активации.

Одновременно со стерическим фактором классический предэкспонент $A = sz$ также растет с увеличением температуры.

Рассмотрим здесь противоречие, на которое обратил внимание Семёнов¹⁰⁸ на примере реакции $\text{Br}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{Br} + \text{M}$. Оно состоит в том, что вычисленная по отношению констант скоростей прямой и обратной стадий константа равновесия этого процесса согласуется с опытной величиной только при условии, что стерический фактор реакции диссоциации равен 10^2 , что физически невероятно. Действительно, в расчете на одну молекулу $k_{\text{рек}} \approx 10^{-32}$, для бинарных столкновений $z_2 \approx 10^{-10}$, и, следовательно, должно быть:

$$K = \frac{(\text{Br})^2}{(\text{Br}_2)} = \frac{s_2 z_2 e^{-Q/RT}}{k_{\text{рек}}} \approx s_2 \cdot 10^{22} e^{-Q/RT} \quad (21)$$

где Q — тепловой эффект (правда, при написании такого выражения предполагается, что $E_{\text{рек}} \approx 0$, так что $E_{\text{дисс}} = Q$). В то же время, константа равновесия хорошо известна по независимым данным:

$$K = \frac{(\text{Br})^2}{(\text{Br}_2)} \approx 10^{24} e^{-Q/RT} \quad (22)$$

Данное противоречие получает простое и естественное разрешение в свете концепции стерических факторов. Константа равновесия должна быть записана в виде

$$K = 10^{24} e^{-Q/RT} = \frac{k_{\text{дисс}}}{k_{\text{рек}}} = \frac{s_2 z_2}{s_3 z_3} \frac{e^{-E_2/RT}}{e^{-E_3/RT}} = \frac{s_2 z_2}{s_3 z_3} e^{-Q/RT} \quad (23)$$

Принимая для z_2 и z_3 значения 10^{-10} и 10^{-32} соответственно, мы получаем для отношения стерических факторов диссоциации и рекомбинации $s_2/s_3 \approx 10^2$, что объясняется вышеприведенными расчетами, из которых $s_3 \approx 10^{-3}$. Дело в том, что при умеренных температурах стерический и энергетический факторы приблизительно компенсируют друг друга*,

$$\frac{1}{s_3} \approx e^{-E_3/RT}$$

ввиду чего константа скорости по порядку величины действительно совпадает в этих условиях с классическим (толменовским) числом столкновений [формула (2)]. Этот факт, уже отмеченный в III, 1, становится теперь вполне понятным**.

* Для рекомбинации атомов галогенов на инертных газах — E_0 составляет 2—3 ккал/моль.

** Кек¹⁹⁵ показал статистическим путем, что константа скорости рекомбинации при низких температурах должна быть близка к классическому числу тройных столкновений.

Изложенный метод, с несколько модифицированной моделью активированного комплекса, был также применен¹⁸³ для интерпретации тримолекулярной реакции гомогенного обрыва цепи $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ в цепном процессе горения водорода^{108, 109, 118}. Вычисленная для этой реакции при $\text{M} = \text{Ar}$ константа скорости очень хорошо согласуется с опытными данными Клайна и Траша¹³⁶ (см. табл. 5). Отметим, что данный расчет позволил внести некоторые уточнения в решение вопроса о температурной зависимости верхнего предела по давлению, который регулируется конкуренцией этой реакции с реакцией разветвления цепи $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$.

В работе¹⁹⁶ были вычислены кинетические характеристики и некоторых других реакций типа $\text{A} + \text{BC} + \text{M} \rightarrow \text{ABC} + \text{M}$.

Аналогичный подход может быть применен для интерпретации эффекта третьего тела в рекомбинации радикалов при низких давлениях, когда скорость определяется «чистой» константой третьего порядка.

Уманский и Степухович^{196, 197} предположили, что во вторых стадиях рекомбинации радикалов по механизмам ET и RMC образуется один и тот же активированный комплекс. Тогда константы скорости тройной рекомбинации (при низких давлениях):

$$k_{\text{ET}} = A^\ddagger \left(\frac{E^*}{RT} \right)^{m-1} \frac{1}{(m-1)!} \quad (24)$$

$$k^{\text{RMC}} = A^\ddagger \exp \left(\frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (25)$$

содержащие один и тот же предэкспонент A^\ddagger , определяемый по формулам ТАСР. E^* есть энергия, распределяющаяся по m внутренним степеням свободы в первой стадии механизма ET, а ΔE — энергия образования радикально-молекулярного комплекса.

Качественно ясно, что механизм передачи энергии в рекомбинации сложных радикалов более вероятен, так как он постулирует образование промежуточного соединения с большим числом степеней свободы и, следовательно, с большим временем жизни (по крайней мере в случае простых третьих тел).

Здесь были использованы представления о «свободном» активированном комплексе^{194, 198, 199}. Сейчас общепринято, что в бимолекулярных реакциях рекомбинации радикалов фигурирует именно такой комплекс. Между тем в ранних работах¹⁵ было выяснено, что если число двойных столкновений относительно простых частиц может быть довольно хорошо оценено на основе жестких молекулярных моделей, то, очевидно, ни одно тройное столкновение не будет связано с абсолютно жесткими молекулами. В еще большей степени это касается сложных многоатомных частиц*.

На основании этих соображений были вычислены константы скорости третьего порядка для симметричной рекомбинации некоторых алкильных радикалов нормального²⁰⁰, а также изо-строения²⁰⁰, и для несимметричной рекомбинации¹⁹⁷. В последнем случае обнаружилось, что если в реакции $\text{R}' + \text{R}'' + \text{M}$ рекомбинирующие радикалы сильно различаются по степени сложности, константа скорости может быть значительно больше среднего геометрического констант симметричной рекомбинации

* Разумеется, вышеприведенные соображения о соотношении между стерическими факторами тримолекулярных и бимолекулярных реакций не относятся к модели свободного активированного комплекса.

$R' + R' + M$ и $R'' + R'' + M$. Предэкспоненциальные множители для всех этих реакций оказались очень близкими. Величина стерического фактора оказывается ниже, чем в случае атомной рекомбинации, за счет возрастания пространственных препятствий. Обобщая результаты рассмотрения стерических факторов реакций тройной рекомбинации различных частиц, можно констатировать следующие характерные особенности:

$$\text{Рекомбинация атомов: } s \approx 10^{-3}, \frac{ds}{dT} > 0$$

$$\text{Рекомбинация атомов с простыми молекулами: } s \approx 10^{-3} - 10^{-4}, \frac{ds}{dT} \approx 0$$

$$\text{Рекомбинация сложных радикалов: } s \lesssim 10^{-5}, \frac{ds}{dT} < 0$$

Знание вычисленных констант скорости третьего порядка позволяет предсказать область давлений, где изменяется порядок реакции, если известны экспериментальные значения констант второго порядка, описывающих рекомбинацию при высоких давлениях¹⁹⁷. Характеристическое переходное давление тем выше, чем выше температура и чем проще рекомбинирующие радикалы и третье тело.

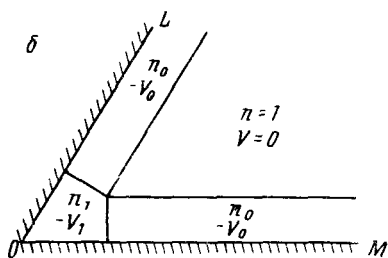
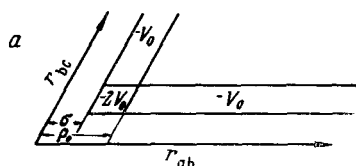


Рис. 5. Поверхность потенциальной энергии в идеализированной теории²⁰¹

Рассмотрение элементарного акта с помощью поверхностей потенциальной энергии, характерное для ТАСР, впоследствии применялось также в сочетании с различными упрощенными моделями взаимодействия, допускающими математическое описание динамики тройного столкновения. Отметим, например, идеализированную теорию рекомбинации атомов, предложенную Джейнсоном и Гиршфельдером²⁰¹. В этой теории расчет скорости рекомбинации атомов в коллинеарном тройном столкновении требует определения отдельных коллизионных траекторий, чтобы найти долю активированных

комплексов, распадающихся в направлении рекомбинации. Эти авторы рассмотрели идеализированный потенциал взаимодействия трех атомов, расположенных на одной прямой, в виде

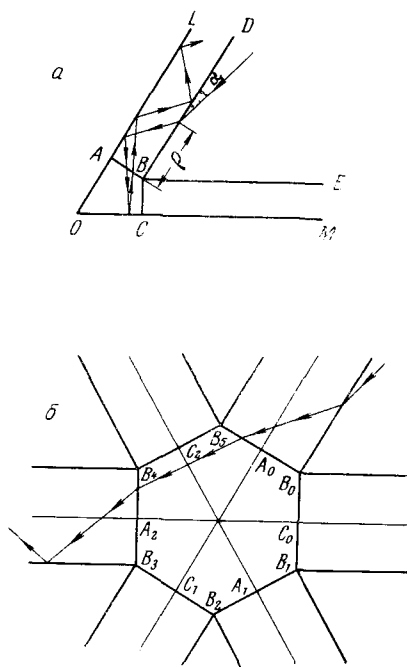
$$V = v(r_{12}) + v(r_{23}) \quad (26)$$

причем потенциал $v(r)$ аппроксимировался моделью прямоугольной потенциальной ямы. Соответствующая этой модели поверхность потенциальной энергии показана в косоугольных координатах на рис. 5, а (угол между осями 60° , так как массы всех трех атомов считаются одинаковыми). Поверхность состоит из плато в верхнем правом углу (диссоциированное состояние), двух «траншей» с отвесными стенками, параллельно осям координат (два возможных ассоциированных состояния) и «колодца» в левом нижнем углу диаграммы (активированный комплекс или метастабильная трехатомная молекула). Для удобства расчетов,

однако, была использована несколько иная поверхность (рис. 5, б), а глубина колодца V_1 в целях обобщения считалась произвольной. Движение изображающей точки с заданной энергией E по такой поверхности обнаруживает полную аналогию с геометрической оптикой, если каждой части поверхности приписать показатель преломления $n = [(E - V)/E]^{1/2}$. Это движение характеризуется прямолинейной траекторией, которая претерпевает отражение и преломление в точках нарушения непрерывности потенциала. Оно ограничено внутренней областью угла LOM на рис. 6, а («область движения»), причем изучение траекторий становится особенно удобным, если использовать развертку этой области по принципу калейдоскопа (рис. 6, б). Задача, таким образом, сводится к определению потока изображающих точек в единицу времени через участок линии DB_0E , который обеспечивает рекомбинацию, т. е. соответствующие траектории уже не выйдут из области связанных состояний.

Цель всякой подобной трактовки сводится к нахождению такой формулы для частоты эффективных тройных столкновений, в которую в качестве параметров входили бы только массы и диаметры реагирующих частиц (напомним, что простые кинетические формулы для числа тройных столкновений содержат неопределенный параметр, характеризующий область действия межмолекулярных сил). Такого же мнения придерживается Смит²⁰² при рассмотрении вклада существенно одновре-

менных тройных столкновений в общую скорость рекомбинации. Для симметричного описания движения трех частиц в шестимерном пространстве должны изобразить три трехмерных цилиндра, представляющих попарные взаимодействия атомов (имеется в виду «обрезанный» потенциал парного взаимодействия). Эти цилиндры пересекаются в области S около начала координат, где все три частицы одновременно взаимодействуют. Там, где нет взаимодействия, траектория прямолинейна, и она может войти в область S либо непосредственно («чистое» тройное столкновение), либо косвенным путем, пройдя сначала через один из цилиндров, образуя двухатомный комплекс до столкновения с третьей частицей. Нахождение эффективного поперечного сечения столкновения требует определить геометрическое сечение области S . Смит²⁰² дает приближенную оценку этого сечения для случая, когда два из трех реагирующих атомов одинаковы. При сравнении результатов расчета с опытными данными Кристи и др.¹²¹ для $2I + M$ (табл. 4) выяснилось, что при 293°K рекомбинация происходит с эффективностью одновременных тройных столкновений порядка 10^{-2} – 10^{-3} ($1/44$ при $M = \text{Xe}$, $1/720$ при $M = \text{He}$), причем эффективность тем больше, чем масса третьего тела ближе к массе рекомбинирующего атома.



ЛИТЕРАТУРА

1. M. Trautz, *Ztschr. anorg. Chem.*, **102**, 149 (1918).
2. M. Bodenstein, *Ztschr. phys. Chem.*, **100**, 68 (1922).
3. R. C. Tolman, *Statistical Mechanics*, Chemical Catalog Co., N. Y., 1925.
4. Л. С. Кассель, *Кинетика гомогенных газовых реакций*, ОНТИ, Л., 1937.
5. W. Steiner, F. W. Wicke, *Ztschr. phys. Chem., Bodenstein Festband*, **1931**, 817.
6. W. Steiner, *Ztschr. phys. Chem.*, **B15**, 249 (1932).
7. W. Steiner, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 623 (1935).
8. H. Gershinowitz, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 985 (1935).
9. С. Глессон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, *Теория абсолютных скоростей реакций*, ИЛ, М., 1948.
10. M. Born, J. Franck, *Ztschr. Physik*, **31**, 411 (1925); *Ann. Phys.*, **76**, 225 (1925).
11. K. F. Herzfeld, Там же, **8**, 132 (1922).
12. M. Polanyi, Там же, **1**, 337 (1920).
13. Л. Больцман, *Лекции по теории газов*, ГИТТЛ, М., 1956, стр. 451.
14. M. Eusuf, K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2750 (1963).
15. E. Rabinowitch, Там же, **33**, 283 (1937).
16. A. F. Trotman-Dickenson, *Gas Kinetics*, Butterworths Sci. Publ., London, 1955.
17. D. L. Bunker, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5090 (1958).
18. F. Kaufman, *Progr. React. Kinetics*, **1**, 3 (1961).
19. G. C. Feltis, J. H. Knox, Там же, **2**, 1 (1964).
20. Г. Л. Натансон, *Ж. техн. физ.*, **29**, 1373 (1959).
21. T. Fueno, H. Eyring, T. Ree, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1693 (1960).
22. D. R. Bates, A. E. Kingston, R. W. P. McWhirter, *Proc. Roy. Soc.*, **A267**, 297 (1962).
23. B. Makin, J. Keck, *Phys. Rev. Letters*, **11**, 281 (1963).
24. B. H. Mahan, J. C. Person, *J. Chem. Phys.*, **40**, 392 (1964).
25. K. A. Brueckner, Там же, **40**, 439 (1964).
26. D. R. Bates, R. J. Moffett, *Nature*, **205**, 272 (1965).
27. P. J. Feibelman, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2462 (1965).
28. R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature*, **164**, 658 (1949).
29. G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 284 (1950).
30. R. G. W. Norrish, B. A. Thrush, *Quart. Revs.*, **10**, 149 (1956).
31. Атомные и молекулярные процессы, под ред. Д. Бейтса, «Мир», М., 1964.
32. А. Г. Гейдон, *Ударная труба в химической физике высоких температур*, «Мир», М., 1966.
33. Ударные трубы, сб. под ред. Х. А. Рахматуллина и С. С. Семенова, ИЛ, М., 1962.
34. G. Burns, D. F. Hornig, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1702 (1960).
35. L. Elias, E. A. Ogryzlo, H. J. Schiff, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1680 (1959).
36. E. A. Ogryzlo, Там же, **39**, 2556 (1961).
37. E. A. Ogryzlo, H. J. Schiff, Там же, **37**, 1690 (1959).
38. J. E. Morgan, L. Elias, H. J. Schiff, *J. Chem. Phys.*, **33**, 930 (1960).
39. J. E. Morgan, H. J. Schiff, Там же, **38**, 1495 (1963).
40. T. C. Marshall, *Phys. Fluids*, **5**, 743 (1962).
41. S. Krongelb, M. W. Strandberg, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1196 (1959).
42. P. Harteck, R. R. Reeves, G. Mannella, Там же, **29**, 608 (1958).
43. J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt, V. H. Dibeler, Там же, **29**, 230 (1958).
44. J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt, V. H. Dibeler, Там же, **30**, 879 (1959).
45. E. Hutton, *Nature*, **203**, 835 (1964).
46. E. Hutton, M. Wright, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 78 (1965).
47. H. Senftleben, O. Reichemeier, *Phys. Ztschr.*, **30**, 745 (1929).
48. H. Senftleben, O. Reichemeier, *Ann. Phys.*, **6**, 105 (1930).
49. I. Amdur, A. L. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1395 (1933).
50. A. L. Robinson, I. Amdur, Там же, **55**, 2615 (1933).
51. I. Amdur, *Phys. Rev.*, **43**, 208 (1933).
52. I. Amdur, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 856 (1935).
53. I. Amdur, Там же, **60**, 2347 (1938).
54. H. Eyring, H. Gershinowitz, C. E. Sun, *J. Chem. Phys.*, **3**, 786 (1935).
55. G. Dixon-Lewis, M. M. Sutton, A. Williams, *Disc. Faraday Soc.*, **1962**, № 33, 205.
56. В. Н. Кондратьев, *Элементарные химические процессы*, ОНТИ, Л., 1936.
57. H. M. Smallwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1985 (1929).
58. H. M. Smallwood, Там же, **56**, 1542 (1934).
59. L. Farkas, H. Sachsse, *Ztschr. phys. Chem.*, **B27**, 111 (1934).

60. H. Senfilleben, W. Hein, *Phys. Ztschr.* **35**, 985 (1934); *Ann. Phys.*, **22**, 1 (1935).
61. C. B. Kretschmer, H. L. Petersen, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1772 (1963).
62. R. Simonaitis, Там же, **67**, 2227 (1963).
63. W. C. Gardiner, *Shock Wave Studies*, Diss., Harvard Univ., 1960.
64. W. C. Gardiner, G. B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1765 (1961).
65. E. A. Sutton, Dissertation, Cornell Univ., 1961.
66. E. A. Sutton, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2923 (1962).
67. J. P. Rink, Там же, **36**, 262 (1962).
68. R. W. Patch, Там же, **36**, 1919 (1962).
69. G. L. Schott, P. F. Bird, Там же, **41**, 2869 (1964).
70. M. Boedenstein, Leutkemeier, *Ztschr. phys. Chem.*, **B114**, 208 (1924).
71. W. Jost, G. Jung, Там же, **B3**, 83 (1925).
72. W. Jost, Там же, **B3**, 95 (1929).
73. M. Ritchie, *Proc. Roy. Soc.*, **A146**, 828 (1934).
74. K. Hilferding, W. Steiner, *Ztschr. phys. Chem.*, **B39**, 399 (1935).
75. E. Rabinowitch, T. L. Lehmann, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 689 (1935).
76. E. Rabinowitch, W. C. Wood, Там же, **32**, 540 (1936).
77. E. Rabinowitch, W. C. Wood, Там же, **32**, 907 (1936).
78. E. Rabinowitch, W. C. Wood, Там же, **32**, 917 (1936).
79. E. Rabinowitch, W. C. Wood, *J. Chem. Phys.*, **4**, 497 (1936).
80. K. E. Russell, J. Simons, *Proc. Roy. Soc.*, **A217**, 271 (1953).
81. D. Britton, N. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **25**, 810 (1956).
82. J. Berkowitz, W. A. Chupka, G. B. Kistiakowsky, Там же, **25**, 457 (1956).
83. R. R. Reeves, G. Mannella, P. Harteck, Там же, **22**, 632 (1960).
84. F. Kaufman, Там же, **28**, 352 (1958).
85. L. W. Bader, E. A. Ogryzlo, Там же, **41**, 2926 (1964).
86. J. A. Golden, A. L. Myerson, Там же, **28**, 979 (1958).
87. C. B. Kretschmer, H. L. Petersen, Там же, **33**, 978 (1960).
88. F. Kaufman, J. R. Kelso, *Chem. React. Lower and Upper Atm.; Proc. Int. Symp.*, San-Francisco, 1961, 157.
89. S. W. Benson, A. E. Axworthy, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1718 (1957).
90. F. Kaufman, *Proc. Roy. Soc.*, **A247**, 123 (1958).
91. P. G. Dickens, R. D. Gould, J. W. Linnett, A. Richmond, *Nature*, **187**, 686 (1960).
92. D. S. Hacker, S. Marshall, M. Steinberg, 8th Int. Symp. on Combustion, 1960.
93. M. A. A. Clyne, D. J. McKenney, B. A. Thrush, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 270 (1965).
94. С. А. Лосев, *ДАН*, **120**, 1291 (1958).
95. J. P. Chesnick, G. B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.*, **28**, 956 (1958).
96. S. R. Byron, Там же, **30**, 1380 (1959).
97. D. L. Matthews, *Phys. Fluids*, **2**, 170 (1959).
98. J. P. Rink, H. T. Knight, R. E. Duff, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1942 (1961).
99. M. Camac, A. Vaughan, Там же, **34**, 460 (1961).
100. J. P. Rink, Там же, **36**, 572 (1962).
101. K. L. Wray, Там же, **38**, 1518 (1963).
102. J. H. Kiefer, R. W. Lutz, Там же, **42**, 1709 (1965).
103. T. Wentink, J. O. Sullivan, K. L. Wray, Там же, **29**, 231 (1958).
104. R. Kelly, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **37**, 62 (1959).
105. J. M. Campbell, B. A. Thrush, *Chem. Commun.*, **12**, 25C (1965).
106. B. Cary, *Phys. Fluids*, **8**, 26 (1965).
107. W. Forst, H. G. V. Evans, C. A. Winkler, *J. Phys. Chem.*, **61**, 320 (1957).
108. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
109. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, 1948.
110. J. R. Bates, B. Lavin, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 81 (1933).
111. M. Bodenstein, Schenk, *Ztschr. phys. Chem.*, **B20**, 420 (1933).
112. G. A. Cook, J. R. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1775 (1935).
113. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc.*, **A275**, 544 (1963).
114. G. L. Schott, J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1177 (1958).
115. R. W. Getzinger, G. L. Schott, Там же, **43**, 3237 (1965).
116. R. Baldwin, 9th, Symp. Combust. Ithaca, N. Y., 1962, 218 (1963).
117. C. P. Fenimore, G. W. Jones, 10th Symp. Combust., Cambridge, 1964, 489 (1965).
118. G. von Elbe, B. Lewis, *J. Chem. Phys.*, **10**, 366 (1942).
119. А. Б. Налбандян, *ЖФХ*, **19**, 210 (1945).
120. M. J. Christie, R. G. W. Norrish, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A216**, 152 (1953).

121. M. J. Christie, A. J. Harrison, R. G. W. Norrish, G. Porter, Там же, **A231**, 446 (1955).
122. R. Engleman, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4770 (1960).
123. G. Porter, J. A. Smith, Nature, **184**, 446 (1959); Proc. Roy. Soc., **A261**, 28 (1961).
124. G. Porter, Z. Szabó, M. Townsend, Proc. Roy. Soc., **A270**, 493 (1962).
125. R. Marshall, N. Davidson, J. Chem. Phys., **21**, 659 (1953).
126. N. Davidson, R. Marshall, A. E. Larsh, T. Carrington, Там же, **19**, 1311 (1951).
127. D. L. Bunker, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5085 (1958).
128. R. L. Strong, J. C. W. Chien, P. E. Graf, J. E. Willard, J. Chem. Phys., **26**, 1287 (1957).
129. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, Disc. Faraday Soc., **1962**, № 33, 139.
130. T. Carrington, N. Davidson, J. Phys. Chem., **57**, 418 (1953).
131. T. C. Clark, M. A. A. Clyne, Chem. Commun., **13**, 287 (1966).
132. C. J. Halstead, B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc., **A295**, 363 (1966).
133. D. Britton, N. Davidson, W. Gehman, G. Schott, J. Chem. Phys., **25**, 804 (1956).
134. D. Britton, N. Davidson, G. Schott, Disc. Faraday Soc., **1954**, № 17, 58.
135. K. E. Russell, Disc. Faraday Soc., **1954**, № 17, 103.
136. H. O. Pritchard, Quart. Revs., **14**, 46 (1960).
137. В. Н. Кондратьев, Доклад на симпозиуме «Радикальные и цепные реакции», М., 1966.
138. D. Husain, H. O. Pritchard, J. Chem. Phys., **30**, 1101 (1959).
139. W. D. McGrath, R. G. W. Norrish, Ztschr. physik. Chem. (Frankfurt), **15**, 245 (1958).
140. J. K. Cashion, J. C. Polanyi, J. Chem. Phys., **29**, 455 (1958).
141. J. K. Cashion, J. C. Polanyi, Там же, **30**, 316 (1959).
142. J. K. Cashion, J. C. Polanyi, Там же, **30**, 316 (1959).
143. J. K. Cashion, J. C. Polanyi, Proc. Roy. Soc., **A258**, 529 (1960).
144. P. E. Chapters, J. C. Polanyi, Disc. Faraday Soc., **1962**, № 33, 107.
145. K. Dressler, J. Chem. Phys., **30**, 1621 (1959).
146. J. E. Morgan, L. F. Phillips, H. J. Schiff, Disc. Faraday Soc., **1962**, № 33, 118.
147. J. Villermaux, J. chem. phys. (Paris), **61**, 1023 (1964).
148. J. C. Polanyi, J. Chem. Phys., **31**, 1338 (1959).
149. M. J. Christie, R. G. W. Norrish, G. Porter, Disc. Faraday Soc., **1954**, № 17, 107.
150. M. J. Christie, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4066 (1962).
151. G. K. Rollefson, H. Eyring, Там же, **54**, 170 (1932).
152. L. W. Bader, E. A. Ogryzlo, Nature, **201**, 491 (1964).
153. C. D. Johnson, D. Britton, J. Phys. Chem., **68**, 3032 (1964).
154. M. R. Basila, R. L. Strong, Там же, **67**, 521 (1963).
155. W. G. Givens, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4773 (1959).
156. M. J. Christie, R. S. Roy, B. A. Thrush, Trans. Faraday Soc., **55**, 1139 (1959).
157. K. U. Ingold, J. H. Henderson, F. P. Lossing, Там же, **21**, 2239 (1953).
158. G. Chiltz и др., Bull. Soc. chim. belg., **71**, 747 (1962).
159. H. Hiraoka, R. Hardwick, J. Chem. Phys., **36**, 1715 (1962).
160. T. A. Jacobs, R. R. Giedt, Там же, **39**, 749 (1963).
161. D. Britton, Там же, **64**, 742 (1960).
162. H. B. Palmer, D. F. Hornig, J. Chem. Phys., **26**, 98 (1957).
163. D. Britton, R. M. Cole, J. Phys. Chem., **65**, 1302 (1961).
164. Е. Е. Никитин, Кинетика и катализ, **3**, 830 (1962).
165. Е. Е. Никитин, Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе, «Наука», М., 1964.
166. K. U. Ingold, F. P. Lossing, J. Chem. Phys., **21**, 1135 (1953).
167. K. U. Ingold, J. H. Henderson, F. P. Lossing, Там же, **21**, 2239 (1953).
168. G. B. Kistiakowsky, E. K. Roberts, Там же, **21**, 1637 (1953).
169. R. E. Dodd, E. W. R. Steacie, Proc. Roy. Soc., **A223**, 283 (1954).
170. M. H. Jones, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., **21**, 1018 (1953).
171. R. E. Rebert, P. J. Ausloss, J. Phys. Chem., **67**, 1925 (1963).
172. R. A. Marcus, J. Chem. Phys., **20**, 364 (1952).
173. S. Toby, B. H. Weiss, Там же, **68**, 2492 (1964).
174. A. Shepp, J. Chem. Phys., **24**, 939 (1956).
175. А. Д. Степухович, ЖФХ, **32**, 2416 (1958).
176. В. Н. Кондратьев, Кинетика и катализ, **8**, 965 (1967).
177. J. N. Bradley, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc., **A236**, 318, 454 (1956).

178. J. K. Syrkin, *Phys. Ztschr.*, **24**, 236 (1923).
179. B. Lewis, G. von Elbe, *Chem. Revs.*, **21**, 349 (1937).
180. O. K. Rice, *J. Chem. Phys.*, **9**, 258 (1941).
181. С. В. Бенсон, *Основы химической кинетики*, «Мир», М., 1964.
182. А. Д. Степухович, В. М. Уманский, *ЖФХ*, **40**, 1819 (1966).
183. А. Д. Степухович, В. М. Уманский, *ЖФХ*, **40**, 2551 (1966).
184. Дж. Хастед, *Физика атомных столкновений*, «Мир», М., 1965.
185. H. Eyring, M. Polanyi, *Ztschr. physik. Chem.*, **B12**, 279 (1931).
186. В. Н. Кондратьев, *Кинетика химических газовых реакций*, Изд. АН СССР, 1958.
187. H. Gershinowitz, *J. Chem. Phys.*, **5**, 54 (1937).
188. А. Д. Степухович, *ДАН*, **92**, 127 (1953).
189. А. Д. Степухович, *ДАН*, **107**, 436 (1956).
190. А. Д. Степухович, *Усп. химии*, **25**, 263 (1956).
191. А. Д. Степухович, В. А. Улицкий, *ЖФХ*, **35**, 2569 (1961).
192. А. Д. Степухович, В. А. Улицкий, *ЖФХ*, **37**, 689 (1963).
193. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, ИЛ, М., 1961.
194. T. S. Ree, T. Ree, H. Eyring, T. Fueno, *J. Chem. Phys.*, **36**, 281 (1962).
195. J. C. Kees, Там же, **29**, 410 (1958).
196. В. М. Уманский, А. Д. Степухович, *ЖФХ*, **43**, 1768 (1969).
197. В. М. Уманский, А. Д. Степухович, *ЖФХ*, **43**, 2046 (1969).
198. B. S. Rabinowitch, D. W. Setser, *Adv. Photochem.*, **3**, 1 (1964).
199. С. В. Бенсон, В кн. *Химическая кинетика и цепные реакции*, «Наука», М., 1966.
200. В. М. Уманский, А. Д. Степухович, *ЖФХ* (в печати).
201. D. W. Jepsen, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1032 (1959).
202. F. T. Smith, *Disc. Faraday Soc.*, **1962**, № 33, 183.
203. Дж. Кларк, М. Макчесни, *Динамика реальных газов*, «Мир», М., 1967.

Саратовский государственный университет,
кафедра химической физики
