

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1984

TOM LIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124 : 541.127

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ
В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ*Леенсон И. А., Сергеев Г. Б.*

Проведен систематический анализ реакций, скорость которых уменьшается с повышением температуры. С позиций теории переходного состояния и теории столкновений рассмотрена возможность появления отрицательного температурного коэффициента в элементарных реакциях. Обсуждены механизмы сложных реакций, проявляющих аномальную температурную зависимость скорости, и причины этой зависимости.

Библиография — 175 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	721
II. Теоретические представления о природе отрицательного температурного коэффициента в реакциях простых типов	722
III. Отрицательный температурный коэффициент в сложных многостадийных реакциях	737
IV. Отрицательный температурный коэффициент, обусловленный влиянием среды	745

I. ВВЕДЕНИЕ

Температура — один из важнейших факторов, влияющих на скорость химических реакций. Температурный диапазон осуществления химических реакций в природе и технике велик — от нескольких десятков градусов (в абсолютной шкале температур) в межзвездных облаках до тысяч градусов в пламенах, электрических разрядах и т. д. Необходимо уметь рассчитывать скорости процессов при таких температурах, когда экспериментальное исследование затруднено или невозможно. Обычно в таких случаях считают, что если константа скорости, измеренная при комнатной температуре, очень высока (т. е. достигает 10% и более от частоты столкновений), то энергия активации реакции близка к нулю, а ее скорость почти не зависит от температуры. Однако такое предположение во многих случаях может оказаться слишком грубым, а иногда и просто неверным [1]. Это приводит к серьезным последствиям при попытке экстраполяции результатов эксперимента на широкий температурный интервал.

Для большинства реакций скорость возрастает с повышением температуры по уравнению Аррениуса

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

где k — константа скорости, A — предэкспоненциальный множитель, E_a — экспериментально определяемая энергия активации. Однако известно много реакций, скорость которых с повышением температуры снижается в очевидном противоречии с уравнением Аррениуса. В настоящее время отсутствуют работы, в которых был бы дан систематический обзор реакций, проявляющих отрицательный температурный коэффициент (OTK), и проанализированы причины этого явления. Не-

обходимость такой работы определяется важностью ОТК и с теоретической, и с практической точки зрения. Так, при наличии ОТК и значительном повышении температуры скорость реакции может существенно снизиться. При этом процесс, преобладающий при умеренных температурах, может при повышенной температуре частично или полностью заменяться конкурирующими процессами, обладающими нормальным температурным коэффициентом. Наоборот, понижение температуры должно приводить к повышению селективности соответствующих реакций, что важно и для лабораторных, и для промышленных процессов.

Явление ОТК представляет большой интерес также для астрофизики, для физики и химии верхних слоев атмосферы, поскольку скорость многих реакций, протекающих в этих областях, может увеличиваться на несколько порядков при снижении температуры на несколько сот градусов [2]. Очевидно, что подобные аномальные температурные зависимости следует учитывать, например, при моделировании процессов в межзвездных облаках, реакций, приводящих к разрушению озонного слоя в стрatosфере и т. д.

Реакции, в которых проявляется ОТК, представляют значительный интерес для теории химического взаимодействия, так как закономерности их протекания далеко не всегда находят удовлетворительное объяснение на основе классических представлений химической кинетики (теория столкновений, теория переходного состояния). Поэтому анализ таких реакций важен для проверки теорий элементарных химических реакций, точных и полуэмпирических методов расчета динамики молекулярных взаимодействий и т. д.

Наконец, отметим еще один важный аспект исследований явления ОТК. В химической кинетике для установления механизма реакции большое значение имеет определение формальных параметров уравнения скорости (например, порядка реакции по каждому реагенту). Обнаружение ОТК и изучение его особенностей в той или иной реакции может дать ценную информацию о ее механизме. При этом, однако, следует учитывать, что явление ОТК может быть присуще как самой реакции (ее механизму), так и «внешним» факторам (повышение концентрации реагентов при замораживании раствора, изменение с температурой физико-химических свойств растворителя и т. п.). Эти вопросы также будут рассмотрены в данном обзоре.

Впервые ОТК был обнаружен для тримолекулярной реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$; эта реакция и несколько ей подобных рассматривались как редкое исключение, тем более, что по абсолютной величине ее температурный коэффициент невелик. Однако в последние годы, в основном благодаря развитию новых чувствительных методов исследования кинетики быстрых реакций и разнообразных методов генерации активных частиц [3], круг газофазных реакций, проявляющих аномальную зависимость скорости от температуры, значительно расширился. Увеличилось также число обнаруженных подобных реакций, протекающих в жидкой фазе и исследованных традиционными методами. В обзоре основное внимание удалено работам по изучению ОТК, выполненным в течение последнего десятилетия. В то же время рассмотрен ряд более старых работ; это позволит читателю лучше ориентироваться в данной проблеме, поскольку соответствующие библиографические указатели отсутствуют.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА В РЕАКЦИЯХ ПРОСТЫХ ТИПОВ

1. Формальные способы представления температурной зависимости скорости химических реакций

В 1889 г. Аррениус предложил эмпирическое уравнение (1) для описания зависимости константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса оказалось исключительно удачным;

оно является одним из фундаментальных уравнений физической химии. Этому способствовало по крайней мере две причины. Во-первых, подавляющее большинство экспериментальных данных удавалось уложить на прямую в аррениусовских координатах ($\ln k$, $1/T$). Так, еще в середине 50-х годов утверждалось, что «в настоящее время нет таких данных по любой моно- или бимолекулярной реакции, которые в пределах допустимых ошибок эксперимента нельзя было бы объяснить уравнением Аррениуса» [4]. Во-вторых, создание теории абсолютных скоростей химических реакций (теории «активированного комплекса» или «переходного состояния») [5] позволило придать эмпирическим параметрам A и E_a ясный физический смысл.

В большинстве ранних работ кинетические измерения проведены в небольшом интервале температур, когда параметры A и E_a в уравнении (1) можно считать не зависимыми от температуры. Охватить больший температурный интервал было трудно, так как обычные кинетические методы не позволяли измерять скорости, отличающиеся больше, чем на два порядка. Например, еще недавно считалось, что для газофазных реакций присоединения атомов и радикалов к алканам, алкинам и аренам минимальная ошибка определения энергии активации составляет от 4 до 8 кДж/моль с соответствующей ошибкой для A (л/моль·с) от 0,6 до 1,2 при 350 К [6]. (Методы оценки средних значений и стандартных ошибок для константы скорости и ее температурной зависимости рассмотрены в работе [7].) Именно ограниченная точность определения констант скорости в сравнительно небольшом температурном интервале позволяла описать кинетику большинства реакций уравнением (1).

Развитие техники кинетического эксперимента позволило получать более точные значения констант скорости реакций в более широком температурном интервале (его удалось расширить на порядок). В ряде случаев уравнение (1) оставалось применимым и в широком температурном интервале. «Рекорд» в этом отношении принадлежит, вероятно, реакции атомов водорода с этаном, для которой аррениусская зависимость сохраняется в интервале от 330 до 1350 К [8]. Однако для многих реакций уравнение Аррениуса оказалось неприменимым. Это относится, в частности, к некоторым газофазным реакциям обмена, реакциям диссоциации и рекомбинации [9]. По мнению автора работы [9], уточнение экспериментальных данных и развитие теории может привести уже не к вопросу о причинах криволинейности графиков в аррениусовских координатах, а к прямо противоположному вопросу — почему многие экспериментальные аррениусовские зависимости получаются прямолинейными.

Обнаруженная экспериментально неприменимость или малая пригодность уравнения Аррениуса для описания различных реакций связана с несколькими факторами.

1) Для реакций с низкими или близкими к нулю энергиями активации (или, в более общем случае, при $E_a \ll RT$) температурная зависимость константы скорости будет главным образом (или даже исключительно) определяться температурной зависимостью предэкспоненциального множителя A (для реакций с большой энергией активации зависимость A от температуры практически полностью подавляется экспоненциальным членом в уравнении Аррениуса). В результате формальное применение уравнения (1) будет давать криволинейную зависимость; при этом определенную в ограниченном температурном интервале величину E_a нельзя идентифицировать с истинной энергией активации [10].

2) Параметр A в уравнении (1) в широком температурном интервале не является константой, что приводит к криволинейности зависимости $\ln k$ от $1/T$ при любой энергии активации. Подробнее этот вопрос для ряда газофазных реакций обсужден в обзоре [9] и в более общем виде — в обзоре [11], в котором рассмотрен вопрос о температурной зависимости «экспериментальной» энергии активации.

3) В уравнении Аррениуса предполагается, что температура системы — понятие однозначное, и ее можно определить и измерить в процессе химической реакции. Это положение справедливо в тех случаях, когда во время реакции поступательные и внутренние степени свободы молекул находятся в равновесии или близки к нему, т. е. когда T — равновесная термодинамическая температура. Для реальных систем это условие может не выполняться. Это относится, в частности, к реакциям, протекающим при высоких температурах за фронтом ударной волны, в электрической дуге и т. п. При низких температурах отклонения от равновесного распределения имеют место для быстрых химических реакций, например, для некоторых реакций ионов с нейтральными молекулами [12]. В подобных случаях скорость процесса является функцией квантовых состояний и скоростей частиц, и необходим особый подход [13].

Для широкого круга реакций формальное применение уравнения (1) приводит к отрицательным значениям энергии активации E_a , от -1 до -40 кДж/моль и более. Статистическая интерпретация энергии активации как разности средних энергий активированных и не реагирующих молекул [14] формально допускает существование отрицательной энергии активации. Трудно, однако, представить, чтобы активированные молекулы обладали меньшим запасом энергии, чем ис реагирующие молекулы, поскольку процесс активации связан с увеличением энергии частиц по сравнению с их обычным состоянием [15]. В этой связи многие авторы в той или иной форме справедливо утверждают, что отрицательная энергия активации, по крайней мере для элементарной бимолекулярной реакции, не имеет физического смысла (см., например, [1, 2, 15–19]); поэтому целесообразнее использовать понятие ОТК, чем вводить понятие отрицательной энергии активации.

Неприменимость в ряде случаев уравнения Аррениуса стимулировала поиск других математических зависимостей, связывающих константу скорости реакции с температурой. Из них наиболее распространено трехпараметрическое уравнение [20]:

$$k = AT^n \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

или

$$\ln k = A' + n \ln T - E_a/RT \quad (2a)$$

Трехпараметрическое уравнение также имеет теоретическое обоснование [11] (в теории столкновений $n=1/2$, а в теории переходного состояния $n=1$), однако для его использования требуется повышенная точность измерения констант в широком температурном интервале [7].

Для реакций с небольшими, нулевыми или «отрицательными» энергиями активации часто используют более простую модификацию уравнения (2):

$$k = A(T/T_0)^n \quad (3)$$

где T_0 — фиксированная температура, например, 298 К. При этом для реакций, проявляющих ОТК, параметр n в уравнениях (2), (3) отрицателен. Во многих случаях по уравнению (3) в широком температурном интервале (до 500 К) получали линейную зависимость $\ln k$ от $\ln T$, тогда как в координатах Аррениуса зависимости были нелинейны [2].

Предлагалась также 4-параметрическая зависимость $k(T)$ например, в виде $k = A \cdot \exp(-B/T) + C(T/T_0)^n$ [21]; предложена также зависимость в виде степенной многочленной функции температуры [11]. Однако подобные уравнения не получили широкого распространения из-за формального характера и трудностей, связанных с точным определением параметров этих уравнений и их физической интерпретацией.

Во многих работах используется альтернативное представление экспериментальных данных, например, одновременно в виде уравнений (1) и (3). В ряде случаев различные типы уравнений одинаково хорошо описывают опытные данные. В качестве примера можно привести ряд газофазных реакций с участием трет-бутильного катиона; было

показано [22], что в интервале от 190 до 570 К выполняется уравнение (3), где $n=-3$. Авторы работы [22] проверили, в какой степени применимость уравнения (3) исключает уравнение (1), т. е. наличие энергии активации. Для этого экспериментальные данные они обрабатывали по уравнению (2а) при различных заданных значениях E_a и для каждого E_a подбирали величину n , которая давала наилучшее согласие с опытом. Оказалось, что для $E_a > 8$ кДж/моль получить согласие с опытом невозможно ни при каких комбинациях параметров, а для $E_a = 8$ кДж/моль согласие с опытом получается при $n=-6$. Это означает, что если для изученных реакций и существует энергия активации, то она невелика. Выбор того или иного уравнения для зависимости константы скорости от температуры не играет особой роли в случае интерполяции экспериментальных данных внутри исследованного интервала температур, однако он может оказаться важным при необходимости экстраполяции данных на более широкий диапазон температур.

2. Отрицательный температурный коэффициент в теории переходного состояния

Теория переходного состояния была развита в применении к бимолекулярным реакциям в газовой фазе [5]. Механизмы элементарного акта бимолекулярных реакций весьма разнообразны (рикошет, прямое выбивание, срыв или подхват [23, 24]); в теории переходного состояния обычно рассматривается только рикошетный механизм типа $A + BC \rightarrow [A \cdots B \cdots C]^* \rightarrow AB + C$. Рассмотрим возможность появления ОТК в реакциях этого типа.

Прежде всего следует отметить, что ОТК – необычное явление для элементарной бимолекулярной реакции [25]. Большинство бимолекулярных процессов обладает заметной энергией активации, т. е. изменение скорости реакции с температурой определяется экспоненциальным членом в каноническом уравнении теории переходного состояния

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B} \right) e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (4)$$

где κ – коэффициент трансмиссии активированного комплекса через энергетический барьер E_0 , k_B – константа Больцмана, h – постоянная Планка, Q^{\neq} , Q_A и Q_B – полные статистические суммы для активированного комплекса и исходных реагентов. Если $E_0 \gg RT$, то температурной зависимостью предэкспоненциального множителя можно пренебречь. В другом предельном случае ($E_0 \ll T$) температурный ход реакции определяется отношением статистических сумм. В промежуточной области ($E_0 \approx RT$) оба члена конкурируют, и можно ожидать более сложной температурной зависимости скорости реакции.

В методе переходного состояния неточности в выборе активационного барьера влияют на рассчитанные константы скорости значительно сильнее, чем неточности в геометрических параметрах активированного комплекса, необходимых для расчета статистических сумм. Поэтому метод переходного состояния используется только для расчета предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса [24]. Рассмотрим, в каких случаях следует ожидать появления ОТК для бимолекулярных реакций и какова может быть его абсолютная величина.

Очевидно, что появления ОТК в бимолекулярной реакции следует ожидать только за счет температурной зависимости предэкспонента в уравнении (4), которая определяется конкретным видом отношения статистических сумм в предположении, что $\kappa=1$. Как правило, вкладом ядерных и электронных сумм можно пренебречь; поступательные, вращательные и колебательные статистические суммы, приходящиеся на одну степень свободы, определяются уравнениями [5]:

$$q_n = (2\pi mk_B T)^{1/2}/h, \quad q_v = (8\pi^2 I k_B T / \sigma h^2)^{1/2}$$

и $q_k = [1 - \exp(-hv/k_B T)]^{-1}$

ТАБЛИЦА 1

Температурная зависимость предэкспоненциального множителя A для бимолекулярных реакций различного типа

№ п/п	Реагенты и активированный комплекс*	A	$A(T)$	
			$hv \gg k_B T$	$hv \ll k_B T$
1	$A + A \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{B}}^2/q_{\text{п}}^3)$	$A \sim T^{1/2}$	$A \sim T^{1/2}$
2	$A + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{K}}^2/q_{\text{п}}^3)$	$A \sim T^{-1/2}$	$A \sim T^{3/2}$
3	$A + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{K}} q_{\text{B}}/q_{\text{п}}^3)$	$A \sim T^0$	$A \sim T^1$
4	$A + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{K}}^3/q_{\text{п}}^3 q_{\text{B}})$	$A \sim T^{-1}$	$A \sim T^2$
5	$A + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{K}}^2/q_{\text{п}}^3)$	$A \sim T^{-1/2}$	$A \sim T^{3/2}$
6	$M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{B}}^4/q_{\text{п}}^3 q_{\text{B}}^2)$	$A \sim T^{-3/2}$	$A \sim T^{5/2}$
7	$M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{K}}^3/q_{\text{п}}^3 q_{\text{B}})$	$A \sim T^{-1}$	$A \sim T^2$
8	$M_{\text{лин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{K}}^5/q_{\text{п}}^3 q_{\text{B}}^3)$	$A \sim T^{-2}$	$A \sim T^3$
9	$M_{\text{лин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{K}}^4/q_{\text{п}}^3 q_{\text{B}}^2)$	$A \sim T^{-3/2}$	$A \sim T^{5/2}$
10	$M_{\text{нелин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{K}}^6/q_{\text{п}}^3 q_{\text{B}}^4)$	$A \sim T^{-5/2}$	$A \sim T^{7/2}$
11	$M_{\text{нелин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h)(q_{\text{K}}^5/q_{\text{п}}^3 q_{\text{B}}^3)$	$A \sim T^{-2}$	$A \sim T^3$

* Обозначения: A — атом, $M_{\text{лин}}$ и $M_{\text{нелин}}$ — линейная и нелинейная молекулы, AK — активированный комплекс.

Из этих формул следует, что всегда $q_n \sim T^{1/2}$, $q_B \sim T^{1/2}$, тогда как $q_k \sim T^0$, т. е. не зависит от температуры для высокочастотных колебаний и низких температур ($hv \gg k_B T$) и $q_k \sim T$ для низкочастотных колебаний и (или) высоких температур ($hv \ll k_B T$). Таким образом, результат сильно зависит и от частот колебаний, и от температурного интервала [26]. Например, при 80 К практически для всех частот молекулярных колебаний $q_k \approx 1$; при 300 К получено $q_k = 1,0000005$ для $\nu = 3000 \text{ см}^{-1}$, 1,008 для $\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$ и 1,097 для $\nu = 500 \text{ см}^{-1}$, так что только для частот ниже 500 см⁻¹ ошибка превысит 10%, если полагать $q_k \approx 1$. Для не слишком сложных молекул вряд ли имеется большое число низкочастотных колебаний, поэтому величина q_k начинает заметно отличаться от 1 лишь при высоких температурах, при которых не выполняется условие $k_B T \ll hv$.

Авторы работы [27] определили отношение $Q^{\neq}/Q_A Q_B$ и температурную зависимость предэкспонента для некоторых бимолекулярных реакций при различной конфигурации реагентов в активированном комплексе. Расчеты выполнены в предположении, что образование активированного комплекса сопровождается потерей трех поступательных степеней свободы одного из реагентов и появлением новых колебательных степеней свободы, одной из которых соответствует колебание в направлении координаты реакции; это низкочастотное колебание приводит к появлению множителя $k_B T/h$ в формуле (4). Кроме того, предполагается, что реагенты и активированный комплекс врачаются как единое целое: поэтому, например, для реакции атома с линейной молекулой при линейном активированном комплексе по две вращательные степени свободы реагентов и комплекса взаимно сокращаются.

Результаты расчетов и оценка возможных пределов изменения температурной зависимости предэкспонента приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что теоретически возможна обратная зависимость предэкспонента от температуры, причем максимального эффекта следует ожидать для реакций при невысоких температурах с участием сложных молекул, образующих нелинейный активированный комплекс и не обладающих низкочастотными колебаниями, т. е. при $hv \gg k_B T$. При этом показатель степени в уравнении (2) или (3) составляет $n = -2^4$. Если для описания температурной зависимости скорости реак-

¹ Случай 10 (табл. 1), дающий $n = -2,5$, вряд ли может реализоваться на практике.

ции использовать уравнение (3), то полученные в соответствии с табл. 1 отрицательные значения n легко перевести в «отрицательные энергии активации» по формуле $E_a = nRT$.

Таким образом, в соответствии с теорией переходного состояния, величина ОТК должна увеличиваться с повышением температуры. Максимально возможная величина ОТК при 300 К ($n=-2$) соответствует $E_a = -5$ кДж/моль, поэтому наличие даже небольшого активационного барьера полностью скомпенсирует обратную температурную зависимость предэкспонента. Следовательно, согласно теории переходного состояния ОТК может наблюдаться для бимолекулярных реакций с малой или нулевой энергией активации, например, в реакциях с участием свободных радикалов. С позиций теории переходного состояния проведен анализ явления ОТК для реакций присоединения к ненасыщенным соединениям радикалов OH^{\cdot} [28, 29], атомов кислорода [1], других атомов и радикалов [6], для реакции NO с BrO^{\cdot} [30] и с $\text{CH}_3\text{OO}^{\cdot}$ [31].

Формулы табл. 1 дают лишь грубую оценку предэкспонента из-за некорректного допущения о равенстве статистических сумм реагентов и активированного комплекса [32]. Изменение колебательных сумм при образовании активированного комплекса учтено при анализе температурной зависимости стерического фактора в уравнении $A = Pz$, где A — предэкспоненциальный множитель, P — стерический фактор, z — частотный фактор [32]; показано, что для простых мономолекулярных реакций величина P слабо изменяется с температурой. Например, при распаде этана P увеличивается примерно в 10 раз при повышении температуры от 300 до 400 К, что полностью маскируется возрастанием в 2^{10} раз энергетического фактора.

Для бимолекулярных реакций зависимость стерического фактора от температуры получена в виде

$$\begin{aligned} d \ln P / dT = & -3,5/T - (h^2 c^2 / k_B T^3) \times \\ & \times \sum \{ v_i^2 \exp(hv_i/k_B T) / [\exp(hv_i/k_B T) - 1]^2 \} \end{aligned} \quad (5)$$

где v_i — частоты колебаний, причем в сумму со знаком «плюс» входят слагаемые, относящиеся к реагентам, и со знаком «минус» — к активированному комплексу. Таким образом, характерная особенность бимолекулярной реакции — отрицательное значение температурного коэффициента стерического фактора. Для реакций замещения при $T > 273$ К влиянием второго члена в формуле (5) можно пренебречь, тогда $d \ln P / dT = -3,5/T$, т. е. $P \sim T^{-3,5}$. Частотный фактор изменяется с температурой по закону $z \sim T^{1/2}$, поэтому для рассматриваемых реакций получаем $A \sim T^{-3}$.

При анализе температурной зависимости отношения $Q^{\neq}/Q_A Q_B$ необходимо также учитывать возможные внутренние вращения в реагентах и в активированном комплексе. С этой точки зрения проанализирован ряд газофазных реакций между ионами и нейтральными молекулами [2, 22, 26, 33, 34]. В выражении для отношения полных статистических сумм сокращаются только те q_{ik} , которые соответствуют колебательным степеням свободы, не изменяющимся при переходе от реагентов к активированному комплексу. Однако исходные молекулы могут обладать внутренними вращательными степенями свободы (например, для вращения мстильной группы). При образовании активированного комплекса часть внутренних вращений реагентов переходит в торсионные колебания комплекса, что приводит к дополнительному вкладу в температурную зависимость предэкспонента.

Получено следующее выражение для температурной зависимости константы скорости реакции [26]:

$$k = CT \frac{(T_n^{\neq})^{3/2} (T_B^{\neq})^{1/2}}{\prod_i (T_n)_i^{3/2} (T_B)_i^{1/2}} T_{\text{внутр.вр}}^{\Delta r/2} \exp(-E_0/RT) \quad (6)$$

ТАБЛИЦА 2

Температурная зависимость предэкспоненциального множителя для бимолекулярных реакций с учетом торможения внутренних вращений в активированном комплексе

№ п/п	Реагенты и активированный комплекс*	$A (T)$
1	$A + A \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$A \sim T^{1/2}$
2	$A + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$A \sim T^{(\Delta r - 1)/2}$
3	$A + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$A \sim T^{\Delta r/2}$
4	$A + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$A \sim T^{(\Delta r - 2)/2}$
5	$A + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$A \sim T^{(\Delta r - 1)/2}$
6	$M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$A \sim T^{(\Delta r - 3)/2}$
7	$M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$A \sim T^{(\Delta r - 2)/2}$
8	$M_{\text{лин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$A \sim T^{(\Delta r - 4)/2}$
9	$M_{\text{лин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$A \sim T^{(\Delta r - 3)/2}$
10	$M_{\text{нелин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$A \sim T^{(\Delta r - 5)/2}$
11	$M_{\text{нелин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$A \sim T^{(\Delta r - 4)/2}$

* Обозначения см. в списке к табл. 1.

где C включает члены, не зависящие от температуры, Δr — суммарное число новых внутренних вращений, т. е. разность между числом новых внутренних вращательных степеней свободы в активированном комплексе и числом заторможенных внутренних вращательных степеней свободы в реагентах; $j=0$ для реакций атомов, $j=2$ для линейных молекул и $j=3$ для нелинейных молекул; индексы при T указывают на происхождение соответствующих температурных членов. Для простоты предполагают, что возникшие при торможении внутренних вращений торсионные колебания в активированном комплексе имеют достаточно высокую частоту и не дают заметного вклада в температурную зависимость константы скорости, поэтому в уравнении (6) нет в явном виде членов, соответствующих этим колебаниям. В противном случае для каждого низкочастотного торсионного колебания появятся зависящие от температуры члены, в пределе (при $v \rightarrow 0$) приближающиеся к зависимости $q_k \sim T$.

Рассчитанные температурные зависимости предэкспоненциального множителя для бимолекулярных реакций атомов и молекул при различных конфигурациях реагентов и активированного комплекса с учетом сделанных выше предположений приведены в табл. 2. В отличие от табл. 1, данные табл. 2 показывают, что абсолютная величина ОТК зависит от сложности реагирующих молекул. Действительно, максимальный ОТК (при отрицательном Δr) будет при торможении максимального числа внутренних вращений в молекулах реагентов без образования новых внутренних вращений в активированном комплексе. Этого следует ожидать для жестких активированных комплексов; в «рыхлых» комплексах реагенты сохраняют свои вращательные степени свободы, и температурная зависимость предэкспонента будет более слабой. Величину Δr можно рассчитать из экспериментальных данных. Так, упоминавшуюся ранее температурную зависимость $k \sim T^{-3}$ для реакции трет-бутильного иона с изопентаном [22] можно сопоставить с уравнением $k \sim T^{(\Delta r - 4)/2}$ (последняя строка в табл. 2), откуда $(\Delta r - 4)/2 = -3$ и $\Delta r = -2$, что соответствует торможению только двух внутренних вращательных степеней свободы в активированном комплексе. В то же время при образовании жесткого активированного комплекса в данной системе теоретически возможно торможение шести внутренних вращательных степеней свободы, поэтому рассмотренная модель обычно не встречает трудностей при интерпретации экспериментальных данных [22].

Температурная зависимость предэкспоненциального множителя для тримолекулярных реакций

№ п/п	Реагенты и активированный комплекс*	A	A (T)	
			$h\nu \gg k_B T$	$h\nu \ll k_B T$
1	$A + A + A \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{B}}^2 q_{\text{K}}^3 / q_{\text{n}}^6)$	$A \sim T^{-1}$	$A \sim T^2$
2	$A + A + A \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{B}}^3 q_{\text{K}}^2 / q_{\text{n}}^6)$	$A \sim T^{-1/2}$	$A \sim T^{3/2}$
3	$A + A + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{K}}^5 / q_{\text{n}}^6)$	$A \sim T^{-2}$	$A \sim T^3$
4	$A + A + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{B}}^4 q_{\text{K}}^4 / q_{\text{n}}^6)$	$A \sim T^{-3/2}$	$A \sim T^{5/2}$
5	$A + M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{K}}^7 / q_{\text{n}}^6 q_{\text{B}}^2)$	$A \sim T^{-3}$	$A \sim T^4$
6	$A + M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{K}}^6 / q_{\text{n}}^6 q_{\text{B}})$	$A \sim T^{-5/2}$	$A \sim T^{7/2}$
7	$M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{B}}^9 / q_{\text{n}}^6 q_{\text{B}}^4)$	$A \sim T^{-4}$	$A \sim T^5$
8	$M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{B}}^8 / q_{\text{n}}^6 q_{\text{B}}^2)$	$A \sim T^{-7/2}$	$A \sim T^{9/2}$
9	$M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{K}}^5 / q_{\text{n}}^{10} q_{\text{B}}^5)$	$A \sim T^{-9/2}$	$A \sim T^{9/2}$
10	$M_{\text{лин}} + M_{\text{лин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{K}}^9 / q_{\text{n}}^6 q_{\text{B}}^4)$	$A \sim T^{-4}$	$A \sim T^5$
11	$M_{\text{нелин}} + M_{\text{нелин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{лин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{K}}^{12} / q_{\text{n}}^6 q_{\text{B}}^7)$	$A \sim T^{-11/2}$	$A \sim T^{13/2}$
12	$M_{\text{нелин}} + M_{\text{нелин}} + M_{\text{нелин}} \rightarrow (AK)_{\text{нелин}}$	$(k_B T/h) (q_{\text{K}}^{11} / q_{\text{n}}^6 q_{\text{B}}^6)$	$A \sim T^{-5}$	$A \sim T^6$

* Обозначения см. в сноске к табл. 1.

Рассмотрим в рамках метода переходного состояния тримолекулярные реакции. К ним следует отнести рекомбинацию атомов и простейших радикалов. Явление ОТК обнаружено для рекомбинации атомов галогенов [35–40], для реакций $\text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ [41], $\text{OH}^+ + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$ [42] (где M — любая третья частица, отводящая избыточную энергию), для некоторых процессов, сопровождающихся излучением света, в которых первоначально образуются электронно-возбужденные частицы [43]. Иногда к тримолекулярным относят также некоторые реакции с участием NO [44, 45]. Наконец, по тримолекулярному механизму осуществляются, по-видимому, некоторые реакции с участием ионов, например, $\text{N}^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{He}$ [26]; для многих из этих реакций характерно высокое значение ОТК (экспериментальные данные по кинетике см. в [46–48]).

В тримолекулярных реакциях участвует, как правило, ограниченное число атомов, внутреннее вращение в молекулах часто отсутствует и можно рассчитать температурную зависимость предэкспоненциального множителя так, как это сделано в табл. 1. Соответствующие формулы приведены в табл. 3, из которой видно, что теория переходного состояния предсказывает возможность наличия ОТК для любой тримолекулярной реакции. Для рекомбинации атомов энергетический барьер отсутствует, поэтому, в соответствии с теорией, для этих реакций может наблюдаться ОТК в форме зависимости (3), где $n = -1$ или $n = -1/2$.

Более сильная зависимость от температуры должна наблюдаться для реакций с участием сложных молекул. Максимального значения ($n = -11/2$) ОТК достигает в случае 11 (табл. 3) при нулевой энергии активации и отсутствии низкочастотных колебаний ($q_{\text{K}} \sim T^0$, т. е. не зависит от температуры). Если же для подобной реакции имеется небольшая положительная энергия активации, то константа скорости будет проходить через максимум [5, 49]. Из условия для максимума функции $T^n \exp(-E_0/RT)$ получается $T_{\max} = -E_0/nR$. Чем больше энергия активации при данном n , тем при более высоких температурах проявится ОТК. Например, для $n = -5$ и $E_0 = 8$ кДж/моль ОТК будет наблюдаться при $T > 200$ К. При наличии низкочастотных колебаний, когда q_{K} растет с температурой, влияние ОТК может компенсироваться также вкладом колебательных статистических сумм. Действительно, из

табл. 3 видно, что члены q_k входят в числители формул для предэкспонента в высоких степенях, так что с повышением температуры положительная температурная зависимость будет расти быстро, как это представлено в табл. 3 вторым предельным значением, когда $hv \ll k_B T$ и $q_k \sim -T$.

Влияние низкочастотных колебаний можно учесть следующим образом [5, 49]. Рассмотрим, например, реакцию трех линейных молекул с нелинейным активированным комплексом (случай 8, табл. 3, который может реализоваться в реакции NO с O₂). Для него уравнение (4) примет вид

$$k = \kappa C T^{-7/2} \left\{ \prod_{j=1}^{11} [1 - \exp(-hv_j/k_B T)]^{-1} / \prod_{i=1}^3 [1 - \exp(-hv_i/k_B T)]^{-1} \right\} \times \exp(-E_0/R T) \quad (7)$$

где член C включает все сомножители, не зависящие от температуры, индексы i относятся к реагентам, j — к активированному комплексу, в котором из 12 колебательных степеней свободы одна переходит в координату реакции. Уравнение (7) можно представить в виде:

$$\frac{d}{d(1/T)} \ln \{k \prod [1 - \exp(-hv_i/k_B T)]^{-1} T^{7/2} / \prod [1 - \exp(-hv_i/k_B T)]^{-1}\} = -E_0/R \quad (8)$$

Таким образом, график зависимости многочлена

$$\ln k + \ln \prod [1 - \exp(-hv_i/k_B T)]^{-1} - \ln \prod [1 - \exp(-hv_i/k_B T)]^{-1} + 7/2 \ln T$$

от обратной температуры должен представлять собой прямую с наклоном, равным $-E_0/R$. Такой подход позволяет рассчитать «истинную» энергию активации по экспериментальной зависимости константы скорости от температуры [49, 50]. Для расчета необходимо знать все частоты колебаний в исходных молекулах и в активированном комплексе.

Для тримолекулярных реакций с участием сложных молекул можно учесть внутренние вращения для нелинейных активированных комплексов аналогично тому, как это было сделано для бимолекулярных реакций. Например, в случае 8 (табл. 3) введение одного свободного вращения в активированном комплексе приведет к изменению члена $T^{-7/2}$ на T^{-3} в формуле (8). Если исходные молекулы двухатомные, то частоты достаточно велики, поэтому соответствующие им q_k не зависят от температуры, что приводит к упрощению уравнения (8) [49]:

$$\frac{d}{d(1/T)} \left\{ \ln k + 3 \ln T - \ln \prod_{j=1}^7 [1 - \exp(-hv_j/k_B T)]^{-1} \right\} = -E_0/R$$

Итак, в рамках метода переходного состояния условиями проявления ОТК для простых би- и тримолекулярных реакций являются следующие: малая или нулевая энергия активации (наличия ОТК следует ожидать прежде всего для быстрых реакций [51]); отсутствие низкочастотных колебаний молекул, которые при $hv \ll k_B T$ приведут к компенсации ОТК; торможение внутренних вращений в молекулах реагентов без образования новых внутренних вращательных степеней свободы в активированном комплексе. Более подробно проблемы теории активированного комплекса обсуждаются в [52–68].

Требование, относящееся к энергии активации, необходимо обсудить особо, поскольку обычное выражение для константы скорости плохо подходит для правильного предсказания температурной зависимости скорости реакции с малой или нулевой энергией активации [55, 56]. Это было показано, например, при анализе более 60 элементарных реакций в процессах фотохлорирования различных соединений в газовой фазе [54]. Неоднократно отмечалась [58] и неудовлетворительность теории Райса — Рамспергера — Касселя (РРК), где для расчета статистических сумм переходного состояния в элементарных реакциях типа

рекомбинации радикалов используется модель с фиксированным активированным комплексом [59, 60]. Ограничность стандартной теории переходного состояния для реакций с низкой или нулевой энергией активации стимулировала разработку новых методов расчета; в этих методах положение активированного комплекса на координате реакции выбирают в области максимума не потенциальной, а свободной энергии [55, 57] или используют эмпирические параметры [61, 62].

Следует также отметить, что теория переходного состояния и следующие из нее выводы очень чувствительны к постулируемой структуре активированного комплекса; особенно это относится к низкочастотным колебаниям [9, 30]. В ряде случаев, подбирая для активированного комплекса ряд «разумных» параметров, можно удовлетворительно описать экспериментальные данные, в том числе и явление ОТК; в других случаях для объяснения наблюдаемой обратной зависимости скорости реакции от температуры с позиций теории переходного состояния пришлось бы постулировать нереальные свойства активированного комплекса, например, упрочнение в нем химических связей по сравнению с исходными молекулами [1, 67]. В подобных случаях иногда предполагают, что трансмиссионный коэффициент в формуле (4) зависит от температуры [9, 68].

Отмечалось также, что теорию переходного состояния следует применять с осторожностью к тримолекулярным реакциям [17, 44]. Связано это, очевидно, с тем, что большинство формально «тримолекулярных» реакций на самом деле осуществляются не в одну стадию, а по более сложному механизму. Поэтому многие из приведенных в табл. 3 зависимостей имеют, вероятно, только теоретическое значение.

3. Отрицательный температурный коэффициент в теории столкновений

Рассмотрим температурную зависимость константы скорости реакции в рамках классической теории столкновений [11]:

$$k = Pz \exp(-E_0/RT) \quad (9)$$

Здесь учитываются только поступательные степени свободы, а молекулы считаются жесткими сферами. Формула (9) показывает, что классическая теория столкновений несовместима с явлением ОТК. Действительно, и энергетический член, и фактор столкновений $z \sim T^{1/2}$ растут с температурой. Стерический фактор P обычно считают не зависимым от температуры. Для быстрых реакций с малым или нулевым значением E_0 скорость определяется предэкспоненциальным множителем $A = Pz$. Если $A \sim T^n$, где n — небольшое положительное число, то константа скорости, в соответствии с простейшей теорией столкновений, будет изменяться с температурой аналогично транспортным коэффициентам системы, которые обычно пропорциональны $T^{1/2}$ (вязкость, теплопроводность) или $T^{3/2}$ (диффузия) [69].

Развитие теории и экспериментальных методов исследования быстрых бимолекулярных реакций потребовало введения в формулы сечения реакции как функции энергии реагентов [70]. В этом случае температурная зависимость константы скорости является функцией уже не только температурных зависимостей частотного фактора z и энергетического фактора $\exp(-E_0/RT)$, но и зависимости сечения реакции от энергии частиц, которая связана с температурой. Если распределение молекул по энергиям равновесное, то выражение для константы скорости имеет вид [71]:

$$k = (\pi\mu)^{-1/2} (2/k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \sigma(E) E \cdot \exp(-E/k_B T) dE \quad (10)$$

где μ — приведенная масса двух молекул реагентов, E — относительная поступательная энергия, $\sigma(E)$ — зависящее от энергии сечение реакции, т. е. вероятность взаимодействия при столкновении двух частиц с

данной относительной энергией поступательного движения; величину σ иногда называют «функцией возбуждения», ее размерность — $\text{см}^2/\text{молекула}$. Уравнение (10) предполагает, что внутренние состояния молекул не влияют на сечение реакции.

Введение в теорию столкновений функции $\sigma(E)$ позволило формально описать многие экспериментальные данные по кинетике элементарных реакций [72]. Для реакций с барьером $E_0 \gg RT$ максвелл-больцмановское распределение «отбирает» для реакции только такие молекулы, сечения реакции для которых соответствуют энергиям реагирующих пар вблизи барьера ($E \approx E_0$). Тогда доля столкновений частиц с $E \gg E_0$ будет ничтожна, т. е. реакция пойдет «на хвосте» распределения молекул по энергиям. В этом случае влияние функции $\sigma(E)$ можно не учитывать, как в классической теории столкновений.

Для реакций с малой или нулевой пороговой энергией E_0 исключительно важен конкретный вид зависимостей $\sigma(E)$; их в принципе можно получить и теоретически, и экспериментально. Первый путь связан либо с квантовохимическими расчетами, либо с использованием метода классических траекторий [23, 70, 72], суть которого заключается в численном интегрировании классических уравнений движения для заданных потенциалов взаимодействия и начальных условий.

В последние годы достигнуты успехи в области теоретического расчета скорости реакции путем анализа траекторий движения реагирующих частиц. Для этих расчетов необходимо задать некоторый модельный потенциал взаимодействия, т. е. построить поверхность потенциальной энергии, а затем решить динамическую задачу о движении реагирующих частиц по этой поверхности (например, в рамках классической механики). При подобных расчетах из параметров межмолекулярных взаимодействий непосредственно получаются константы скорости, а далее можно рассчитать функцию $\sigma(E)$. Расчеты методом классических траекторий дали важные результаты (в частности, определена зависимость сечения реакций от энергии реагентов), но они могут претендовать только на качественное описание системы, так как используемые исходные потенциалы часто произвольны [24].

В качестве примера подобного расчета можно привести анализ реакции $D + I_2 \rightarrow DI + I$ [73]. Расчеты показали, что подавляющее большинство столкновений атомов дейтерия с молекулами иода происходит с переходом через перевал потенциальной поверхности, но только 30% из этих столкновений приводят к реакции. В остальных случаях тяжелые атомы иода не успевают разойтись даже на расстояние $\sim 0,1 \text{ \AA}$, как перешедший через седловинную точку потенциальной поверхности атом дейтерия быстро достигает ее противоположной крутой стенки, теряет энергию и «выскакивает» в обратном направлении в область исходных реагентов. Это явление характерно для реакции легких атомов с тяжелыми молекулами и связано с тем, что относительная скорость атомов дейтерия и иода при их сближении значительно превосходит скорость расхождения двух атомов иода в молекуле I_2 . Вполне вероятно, что с повышением скорости сближения реагентов все меньшая доля легких атомов способна после прохождения через седловинную точку преодолеть изгиб потенциальной поверхности, и это может привести к появлению ОТК для скорости реакции.

Расчеты классических траекторий для элементарных бимолекулярных реакций между частицами сравнимой массы показали, что сечение подобных реакций также может снижаться с увеличением энергии столкновения частиц [74]. Однако скорость убывания функции $\sigma(E)$ недостаточна, чтобы обеспечить ОТК для константы скорости, так как уменьшение $\sigma(E)$ с температурой перекрывается положительной температурной зависимостью частоты столкновений [67]. На основании проведенных расчетов в работе [74] сделан вывод о том, что существование ОТК для элементарной бимолекулярной реакции между нейтральными молекулами маловероятно. Однако экспериментально в подобных реакциях ОТК обнаружен [75–78]. Нельзя исключать и воз-

можность того, что для других реакций (например, для взаимодействия ионов с нейтральными молекулами) функция $\sigma(E)$ будет убывать с увеличением E достаточно быстро, чтобы привести к ОТК для скорости реакции. Для получения окончательных выводов необходимы дальнейшие расчеты с уточненными потенциалами взаимодействия реагентов.

Второй путь получения функции $\sigma(E)$ заключается в ее экспериментальном определении либо из опытов с молекулярными пучками [70], либо обратным преобразованием кинетических данных для констант скорости [75]. Метод вычисления констант скорости по заданной функции $\sigma(E)$ рассмотрен в работе [71].

Экспериментальных и расчетных данных о функции $\sigma(E)$ для конкретных химических процессов известно пока немного, поэтому обычно задаются определенной моделью. Проанализируем некоторые модели с точки зрения возможности существования ОТК для соответствующих реакций.

Модель 1. Делается предположение о том, что $\sigma(E)$ является функцией:

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= \sigma_0 \text{ при } E = E_0, \\ \sigma(E) &= 0 \text{ при } E \geq E_0.\end{aligned}$$

т. е. реакция идет только при одном значении энергии реагентов E_0 [1]. В этом случае из уравнения (10) получаем выражение

$$k = (\pi\mu)^{-1/2} (2/k_B T)^{3/2} \sigma_0 E_0 \exp(-E_0/k_B T)$$

и если активационный барьер мал, то температурная зависимость будет определяться членом $T^{-3/2}$. Модель мало вероятна для реальной системы, так как трудно представить, чтобы реакция осуществлялась только при единственном значении энергии реагентов (или в узком интервале энергий).

Модель 2. Представление функции $\sigma(E)$ в виде [11, 72]

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= 0 \text{ при } E < E_0, \\ \sigma(E) &= C \text{ при } E \geq E_0\end{aligned}$$

где $C = \pi(r_A + r_B)^2$; r_A , r_B – эффективные радиусы молекул, приводит к следующему выражению для константы скорости:

$$k = 2(r_A + r_B)^2 (2\pi k_B T / \mu)^{1/2} (1 + E_0/k_B T) \exp(-E_0/k_B T)$$

Если вероятность реакции не зависит от избыточной энергии реагентов при энергии больше пороговой, то для $E_0 \ll k_B T$ имеем $k \sim T^{1/2}$, а для $E_0 \gg k_B T$ температурная зависимость k определяется членом $T^{-1} \exp(-E_0/k_B T)$ и также положительна за счет быстрого роста с температурой энергетического фактора.

Модель 3. Более реальны модели, в которых сечение реакции зависит от энергии реагентов. Одна из таких простейших моделей основана на предположении, что реакция между реагентами, которые представляются в виде жестких сфер, проходит в том случае, когда относительная энергия частиц по линии удара превышает пороговую величину E_0 , а с дальнейшим увеличением относительной энергии сечение реакции растет, достигая предельного значения $C = \pi(r_A + r_B)^2$ [9, 24, 72, 77]:

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= 0 \text{ при } E < E_0, \\ \sigma(E) &= C(1 - E_0/E) \text{ при } E \geq E_0\end{aligned}$$

Предполагается, что барьер преодолевается только за счет относительной энергии поступательного движения, и вероятность реакции не зависит от способа распределения колебательной энергии в молекулах. В этом случае уравнение (10) принимает вид

$$k = 2(r_A + r_B)^2 (2\pi k_B T / \mu)^{1/2} \exp(-E_0/k_B T)$$

и представляет собой классическую формулу теории столкновений. Формально она соответствует уравнению Аррениуса с энергией активации

ции $E_a=E_0+RT/2$. Эта модель плохо подходит для описания процессов с энергией вблизи пороговой, а также для очень больших энергий [9].

До сих пор были рассмотрены модели, в которых сечение реакции растет с увеличением энергии реагирующих молекул или остается неизменным. В опытах со скрещенными молекулярными пучками было доказано, что для многих реакций $\sigma(E)$ увеличивается от нуля при некоторой пороговой энергии E_0 , довольно быстро достигает максимума, а затем падает. Очевидно, что уменьшение вероятности реакции с увеличением энергии молекул может привести к ОТК. Рассмотрим модели для сечения реакции, в которых учитывается возможность снижения $\sigma(E)$ при увеличении E .

Модель 4. Для реакций с малой или нулевой энергией активации зависимость сечения от энергии имеет простой вид [11, 72, 75]:

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= 0 \text{ при } E < E_0, \\ \sigma(E) &= CE^n \text{ при } E \geq E_0\end{aligned}$$

где $C=\text{const}$. Подобная зависимость встречается, например, в реакциях молекул с ионами, при этом чаще всего $n=-0,5$ («ланжевеновское сечение», которое отличается тем, что никогда не приводит к неравномерности распределения молекул по скоростям [80]). Модель в общем случае приводит к сложному выражению для константы скорости и экспериментальной энергии активации E_a [72]. Для целых и полуцелых значений n зависимости упрощаются и могут быть выражены аналитически или стандартными табличными функциями. Если пороговая энергия для реакции отсутствует ($E_0=0$ и $\sigma(E)=CE^n$), то $E_a=0$ для $n=-0,5$, и $E_a<0$ для $n<-0,5$, т. е. имеет место ОТК [75]. Чем резче падает функция $\sigma(E)$ с температурой, тем сильнее выражен ОТК. Например, при $n=-1,25$ получено $k \sim T^{-0,17}$, а при $n=-1,5$ получено $k \sim T^{-1}$ [75]. Графики зависимости E_a от температуры при различных значениях n приведены в работе [72].

Модель 5. Сечения ряда реакций между нейтральными молекулами можно аппроксимировать функцией [11, 72]

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= 0 \text{ при } E < E_0, \\ \sigma(E) &= C(E-E_0)^n \cdot \exp[-m(E-E_0)] \text{ при } E \geq E_0\end{aligned}$$

где $C=\text{const}$, $m, n>0$. Наличие экспоненциального члена приводит к тому, что с увеличением энергии E функция $\sigma(E)$ проходит через максимум при $E=E_0+n/m$, а затем спадает со скоростью, определяемой параметром m . Зависимости k и E_a от температуры в общем виде также сложны, поэтому рассмотрим лишь несколько частных случаев. Так, если $m=n=0$, то данная модель переходит в модель 2. Если $m=0$, функция $\sigma(E)$ может только расти с увеличением E , и в этом случае ОТК не наблюдается. Если $m \neq 0$, то E_a всегда отрицательна при достаточно высокой температуре, а при $m \gg 0$ функция $\sigma(E)$ приближается к 0-функции (модель 1); при этом $E_a=E_0-3RT/2$. Наконец, когда пороговая энергия достаточно велика и выполняется соотношение $E_0 \gg RT$, то $E_a \approx E_0+RT(n-1/2)$ и будет наблюдаться лишь слабо зависящая от температуры положительная энергия активации. В другом крайнем случае, когда пороговая энергия равна нулю, получаем $\sigma(E)=CE^n \cdot \exp(-mE)$, и всегда будет наблюдаться отличная от нуля энергия активации, зависящая от температуры: $E_a=RT(n+1/2)-m(n+2)(RT)^2/(1+mRT)$. Если $mRT \gg 1$, то наблюдается ОТК: $E_a=-3RT/2$.

Модель 6. Эта модель близка к предыдущей и используется для описания реакций жестких сферических молекул; в отличие от модели 3, в данной модели $\sigma(E) \rightarrow 0$ при $E \rightarrow \infty$ [11, 72]:

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= 0 \text{ при } E < E_0, \\ \sigma(E) &= C[(E-E_0)^n/E] \exp[-m(E-E_0)] \text{ при } E \geq E_0\end{aligned}$$

где $C=\text{const}$. Модель 3 здесь является частным случаем (при $n=1$ и $m=0$).

Выражение для константы скорости в общем виде в этой модели сложное, а энергия активации составляет $E_a = E_0 + RT(n - 1/2) - m(n + 1)(RT)^2(1 + mRT)$, так что наблюдаемая энергия активации может быть как положительной, так и отрицательной.

Рассмотренные модели иногда приводят к неожиданным результатам, которые нельзя получить на основании классической теории столкновений. Например, для модели 6 при $m=0$ и $n \geq 1$ при высоких температурах энергия активации может значительно превысить пороговую энергию, причем E_a будет зависеть от температуры. При $m \neq 0$, когда функция $\sigma(E)$ проходит через максимум, энергия активации при достаточно высокой температуре всегда становится отрицательной. Подобное поведение функции особенно важно для реакций с низкой пороговой энергией E_0 , так как в этом случае явление ОТК начинает проявляться уже при умеренных температурах. Для реакций с $E_0=0$ модель 6 дает выражение $\sigma(E)=CE^{n-1} \cdot \exp(-mE)$, что совпадает по существу с аналогичным выражением в модели 5. Сопоставимость модели 6 с уравнением Аррениуса, а также реальность различных значений n рассматриваются в работе [79].

В последних трех моделях предполагается снижение вероятности реакции с увеличением энергии; объясняется это тем, что в реакции принимает участие и поступательная, и внутренняя энергии сталкивающихся частиц [2, 81]. Например, вероятность протекания реакции $K + HCl \rightarrow KCl + H$ снижается примерно вдвое при увеличении на один квант вращательного углового момента для $J=1 \div 4$ [82].

Физический смысл поведения функции $\sigma(E)$ в моделях 4–6 можно понять, рассмотрев связь между абсолютной величиной пороговой энергии E_0 и энергией активации реакции. Если в уравнение $E_a = -RT^2(d \ln k/dT)$, следующее из уравнения (1), подставить величину k из уравнения (10), то получим, что энергия активации реакции равна разности между средней энергией столкновений, приводящих к превращению, и средней энергией всех парных столкновений в системе [14, 75]: $E_a = \bar{E}_{\text{peak}} - \bar{E}$. Как уже отмечалось, для большинства бимолекулярных реакций со значительной пороговой энергией E_0 реагировать будет лишь ничтожная часть всех молекул, расположенная «на хвосте» распределения по скоростям и энергиям, т. е. мы будем иметь дело только с восходящей ветвью функции $\sigma(E)$. При этом $\bar{E}_{\text{peak}} > \bar{E}$, и энергия активации положительна. На нисходящей ветви функции $\sigma(E)$ (при малой или нулевой пороговой энергии) возможны случаи, когда $\bar{E}_{\text{peak}} < \bar{E}$, что формально соответствует отрицательной энергии активации. Физический смысл этого заключается в том, что скорость реакции будет выше для молекул, энергия которых меньше средней тепловой энергии молекул в системе. С увеличением температуры концентрация таких молекул снижается и соответственно уменьшается скорость реакции. Подобные эффекты особенно существенны при высоких температурах.

Обычно нисходящая ветвь функции $\sigma(E)$ реализуется для быстрых реакций, например, для рекомбинации свободных радикалов. При этом наблюдается интересное явление: формально отрицательная энергия активации для этих реакций означает, что энергия активации для обратного процесса — мономолекулярного распада на радикалы — будет ниже спектроскопической энергии диссоциации D_0 , поскольку $D_0 = E_{\text{дисс}} - E_{\text{peak}}$ [14, 81, 83]. Если температурную зависимость константы скорости рекомбинации выразить эмпирической зависимостью (3), то получим, что $E_{\text{дисс}} = D_0 - nRT$. Оба явления — ОТК для реакции рекомбинации и снижение E_a для обратной реакции диссоциации — наблюдаются, как правило, при низких давлениях и отражают участие в реакции внутренних степеней свободы молекул. Таким образом, для анализа реакций рекомбинации, проявляющих ОТК, применимы теории мономолекулярного распада для обратных реакций диссоциации; вопрос о связи двух процессов и о создании для них единой теории более подробно рассматривается в работе [84]. Анализ ОТК с точки зрения

зависимости сечения реакции от температуры проведен на примере взаимодействия окиси азота с радикалами ClO^{\cdot} и BrO^{\cdot} [75].

При анализе тримолекулярных реакций в рамках теории столкновений имеются принципиальные затруднения. Первое из них заключается в том, что простейшая теория столкновений рассматривает молекулы как жесткие сферы; в этом случае концепция тримолекулярной реакции несостоятельна, так как вероятность одновременного контакта поверхностей трех жестких сферических молекул равна нулю [44]. Поэтому возникает проблема точного определения того, что подразумевается под тройным столкновением. Например, можно ввести некоторое расстояние b между молекулами, при котором их уже следует считать столкнувшимися. Тогда следует определить вероятность нахождения трех молекул на расстоянии, не превышающем величину b . Можно ввести время t , характеризующее длительность бинарного столкновения (время жизни квазимолекулы), и предположить, что оно равно приблизительно одному периоду колебания, т. е. 10^{-13} с. Оценки показывают, что частота тройных столкновений на два-три порядка ниже частоты двойных столкновений [49, 85, 86]. Именно поэтому элементарные реакции являются обычно бимолекулярными; исключение составляют реакции, которые осуществляются только по тримолекулярному механизму (например, рекомбинация атомов). С увеличением числа участвующих в реакции атомов реакция идет путем «непрямого» тримолекулярного механизма с предварительным образованием бинарного комплекса, и уже не является элементарной [87]. Например, вместо реакции $A + BCD + E \rightarrow ABCD + E$ осуществляется двухстадийный процесс $A + BCD \rightarrow (ABCD)^{*}$; $(ABCD)^{*} + E \rightarrow ABCD + E$ или $(ABCD)^{*} + E \rightarrow AE + BCD$ и т. п. (теоретический анализ см. в гл. III).

Уже давно было обнаружено, что простейшим тримолекулярным реакциям в газовой фазе — рекомбинации атомов — присуще явление ОТК. Этот результат противоречит простой газокинетической теории тримолекулярных столкновений, которая дает зависимость $k \sim T^n$ [87]. Классическая теория столкновений не в состоянии также объяснить абсолютную скорость этих реакций — они идут аномально медленно.

В рамках элементарного тримолекулярного механизма явление ОТК можно объяснить, вводя понятие сечения реакции как функции энергии реагентов. Обычно при этом предполагается, что энергетический барьер для реакции отсутствует, а функция $\sigma(E)$ убывает с повышением температуры. «Лобовые» столкновения трех частиц очень редки, и практически все столкновения имеют некоторый угловой момент. С повышением температуры увеличиваются и угловые моменты сталкивающихся частиц. При этом для их непосредственного сближения потребуется больше энергии, которая затрачивается на преодоление вращательного барьера. Это приводит к снижению эффективности соударений и вероятности реакции с повышением температуры [81].

Как и в случае бимолекулярных реакций рекомбинации, которые связаны с обратными реакциями мономолекулярной диссоциации, тримолекулярные реакции типа $A + B + C \rightarrow D + E$ можно связать с обратными бимолекулярными реакциями $D + E \rightarrow A + B + C$. Это позволяет одну из обсуждавшихся выше моделей для бимолекулярных процессов использовать для описания тримолекулярной реакции и получить выражение для ее константы скорости. Так, если использовать для сечения бимолекулярной реакции модель 5, то для константы скорости тримолекулярной реакции можно получить четыре типа температурной зависимости [88]. При этом наблюдаемая энергия активации может сильно изменяться с температурой и, в зависимости от пороговой энергии E_0 и параметров m и n модели, может быть и положительной, и отрицательной. Например, при $E_0=0$ и $0 < n \leq 1$ константа скорости имеет максимум при $T=0$ и монотонно снижается до нуля с повышением температуры. Если же $n > 1$ при $E_0=0$ или же $n > 0$ при $E_0 > 0$, то $k=0$ при $T=0$, затем константа скорости увеличивается до максимального значения и снова уменьшается с дальнейшим повышением темпе-

ратуры. Во всех случаях при высоких температурах должен наблюдаться ОТК, причем $k \sim T^{-3}$. Основной недостаток подобного анализа возможности проявления ОТК в различных би- и тримолекулярных реакциях заключается в том, что пока не существует методов надежного теоретического предсказания вида функции $\sigma(E)$ для конкретных химических реакций.

В жидкофазных реакциях молекулы реагируют не путем свободного столкновения, как в газовой фазе, а в «клетке» растворителя [89]. В жидкости нет нужды в «третьей частице» для осуществления реакции рекомбинации — роль этой частицы играет растворитель. По этой же причине вряд ли возможно снижение сечения реакции в растворе с повышением температуры.

В растворах бимолекулярные реакции с энергией активации, близкой к нулю, лимитируются диффузией и имеют соответственно положительную температурную зависимость скорости. Действительно, в газовой фазе рекомбинация перфторированных этильных, пропильных и бутильных радикалов в интервале температур 297–457 К обнаруживает ОТК [90], а для рекомбинации этильных радикалов в жидком этане при 94–154 К найдена положительная энергия активации $E_a = +3,3$ кДж/моль, что совпадает с энергией активации диффузии [91].

В растворах могут протекать тримолекулярные процессы, поскольку в качестве реагентов могут выступать также молекулы растворителя, составляющие «стенку» клетки. Если процесс лимитируется диффузией, ОТК для него невозможен. Если же скорость реакции значительно меньше диффузационной из-за большой отрицательной энтропии активации, а энергия активации близка к нулю, то явление ОТК возможно, и для температурной зависимости константы скорости можно использовать теорию переходного состояния.

Итак, как теория переходного состояния, так и теория столкновений предсказывают возможность ОТК для элементарных реакций при определенных условиях. Большинство химических реакций осуществляется в несколько стадий, каждая из которых теоретически может иметь и положительный, и отрицательный температурный коэффициент. Вопрос о температурном коэффициенте таких реакций рассмотрен ниже.

III. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ В СЛОЖНЫХ МНОГОСТАДИЙНЫХ РЕАКЦИЯХ

1. Отрицательный температурный коэффициент в реакциях с участием промежуточного соединения

Образование промежуточного соединения (комплекса) может стать причиной ОТК суммарной реакции. Как и при определении понятия тримолекулярного столкновения, встает вопрос о том, что следует понимать под комплексом. Обычно считают, что если между реагирующими частицами существуют силы притяжения, а энергетический эффект реакции не очень велик, то реагенты образуют «долгоживущее» промежуточное соединение. Прямыми опытами с молекулярными пучками было показано, что это представление не всегда верно и возможен прямой механизм [92]. В качестве формального критерия можно принять, что комплекс образуется, если реагенты находятся на расстоянии нормальных химических связей по меньшей мере в течение нескольких вращательных периодов, т. е. в течение времени более 10^{-12} с [92].

В растворах молекулы реагентов при каждой встрече претерпевают $\sim 10^2$ столкновений в клетке растворителя, поэтому каждую встречающуюся пару реагентов формально можно рассматривать как слабый комплекс: $A + B \rightleftharpoons AB$ [85, 89]. Для этого равновесия скорости прямого и обратного процессов и константа равновесия равны соответственно $w_1 = A_e [A][B]$, $w_{-1} = (1/\tau) [AB]$ и $K = A_e \tau$, где A_e — частота встреч, τ — время жизни молекул в клетке.

Анализ возможного проявления ОТК в реакциях с участием промежуточного комплекса начнем со случая быстрого обратимого образования комплекса по схеме



где $k_1 \gg k_p$ и $k_{-1} \gg k_p$. Подобная ситуация часто наблюдается в растворах. Например, молекулярные донорно-акцепторные комплексы в растворах образуются практически без энергии активации со скоростью, близкой к диффузионной. В то же время быстрому превращению комплекса в продукт даже при небольшой энергии активации этой стадии E_p может препятствовать большая отрицательная энтропия активации, связанная с необходимостью перехода молекулярного комплекса с относительно свободным движением в довольно жесткую конфигурацию в активированном комплексе при переходе AB в продукт P. Примером может служить реакция диенового синтеза тетрацианоэтилена с 9,10-диметилантраценом, для которой в ряде растворителей обнаружен ОТК [93].

Быстрое и обратимое образование комплекса возможно и для газофазных реакций при достаточно высоких давлениях, когда комплекс AB находится в термодинамическом равновесии с исходными веществами. При этом можно считать, что тримолекулярная по своему механизму реакция образования комплекса, где третья частица необходима для отвода избыточной энергии комплекса и его стабилизации, находится в области второго порядка (k_1 соответствует k_1^∞ в пределе высоких давлений), а мономолекулярные реакции распада комплекса по двум каналам находятся в области первого порядка (k_p соответствует k_p^∞ и k_{-1}^∞ соответственно).

При $[B] \gg [A]$ скорость реакции (I) определяется выражением

$$\frac{d[P]}{dt} = k_p [AB] = k_p K [A] [B] / (1 + K[B]) = k_p \alpha [A] \quad (11)$$

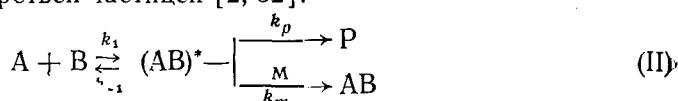
где $K = k_1/k_{-1} = K_0 \cdot \exp(-\Delta H/RT)$ — константа равновесия, $\alpha = K[B]/(1 + K[B])$ — степень связывания компонента A в комплекс. Температурная зависимость скорости реакции оказывается сложной функцией, определяемой энергией активации E_p (положительная величина), энталпийей комплексообразования ΔH (отрицательная величина) и концентрацией реагента B. Из уравнения (11) следует, что при $K[B] \gg 1$ (сильное связывание, $\alpha=1$) получается $d[P]/dt = k_p [A]$, а при $K[B] \ll 1$ (слабое связывание, $\alpha=K[B]$) будет $d[P]/dt = k_p K[A][B]$.

При сильном связывании энергия активации $E_a = E_p$ положительна; при слабом связывании $E_a = E_p + \Delta H$, так что наблюдаемая энергия активации может быть и положительной (при $E_p > |\Delta H|$), и отрицательной (при $E_p < |\Delta H|$). В последнем случае начальная скорость реакции или эффективная константа скорости, зависящая от [B], будут вначале расти с повышением температуры, затем достигнут максимума при температуре

$$T_{\max} = \frac{-\Delta H}{R [\ln(-\Delta H/E_p - 1) - \ln(K_0[B])]}$$

и при дальнейшем повышении температуры будут снижаться. Аналогичные результаты получаются и в случае образования промежуточных комплексов более сложного состава (например, AB₂); при этом абсолютная величина ОТК может быть больше, чем для комплексов состава 1:1, так как для более сложных комплексов обычно увеличивается и энталпия образования [94].

Для многих быстрых газофазных реакций возможна конкуренция трех процессов: распада комплекса на исходные вещества, на продукты реакции и стабилизации колебательно возбужденного комплекса при столкновении с третьей частицей [2, 52]:



Из условия стационарности получаем соотношение:

$$[(AB)^*] = k_1 [A][B] / (k_{-1} + k_p + k_m[M])$$

Для скорости реакции получаем выражение:

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= -d[B]/dt = k_1 [A][B] - k_{-1} [(AB)^*] = \\ &= k_1 (k_p + k_m[M]) [A][B] / (k_{-1} + k_p + k_m[M]) \end{aligned}$$

Определяемая из эксперимента константа скорости бимолекулярной реакции оказывается сложной величиной, которая зависит и от температуры, и от давления в системе:

$$k_{\text{эксп}} = k_1 (k_p + k_m[M]) / (k_{-1} + k_p + k_m[M]) \quad (12)$$

Рассмотрим несколько частных случаев схемы (II).

1) При небольших давлениях и малых временах жизни комплекса $k_m[M] \ll k_p$ и схема (II) принимает вид $A+B \rightleftharpoons (AB)^* \rightarrow P$. Из уравнения (12) следует, что при этом условия $k_{\text{эксп}} = k_1 k_p / (k_{-1} + k_p)$, т. е. константа скорости не зависит от давления. Если преобладает канал распада комплекса на продукты ($k_p \gg k_{-1}$), то $k_{\text{эксп}} = k_1$ и наблюдается «прямая» реакция. Возможность ОТК для таких реакций уже обсуждалась. Данный случай реализуется, например, при наличии незначительного активационного барьера для стадии превращения комплекса в продукт.

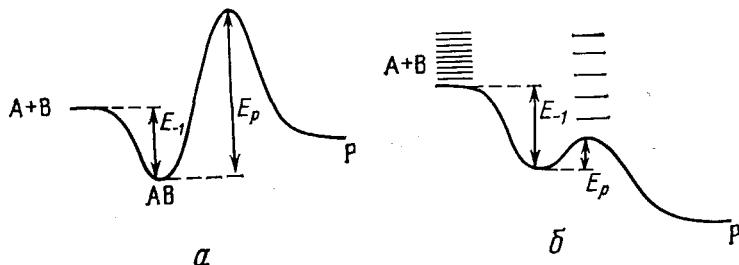


Рис. 1. Энергетический профиль реакции $A+B \rightleftharpoons AB \rightarrow P$ для нулевого колебательного уровня при различных соотношениях E_{-1} и E_p

В другом предельном случае ($k_p \ll k_{-1}$) получается $k_{\text{эксп}} = k_1 k_p / k_{-1}$. Так как активационный барьер образования комплекса обычно мал или равен нулю, то температурная зависимость $k_{\text{эксп}}$ будет определяться соотношением E_p и E_{-1} . Для проявления ОТК необходимо, чтобы энергия активированного комплекса для стадии k_p была ниже уровня энергии реагентов ($E_p < E_{-1}$) (рис. 1). На первый взгляд, условие $E_p < E_{-1}$ противоречит исходному условию $k_p < k_{-1}$. Однако плотность энергетических уровней для реакции k_{-1} значительно выше плотности уровней для прямой реакции k_p при равных внутренних энергиях (рис. 1б), т. е. энтропийный фактор сильно благоприятствует протеканию обратной реакции, что компенсирует энергетический фактор прямой реакции [52, 95, 96]. Поэтому выполнение условия $k_p < k_{-1}$ возможно даже при $E_p < E_{-1}$.

В общем случае ($k_p \approx k_1$) энергия активации реакции определяется уравнением [2, 97]

$$E_a = E_1 + (E_p - E_{-1}) k_{-1} / (k_{-1} + k_p)$$

и если $E_1 \approx 0$ и $E_{-1} > E_p$, то $E_a < 0$. Из приведенного уравнения для E_a следует также, что величина ОТК будет расти с повышением температуры, так как при этом растет отношение $k_{-1} / (k_{-1} + k_p)$.

Оба канала распада комплекса — мономолекулярные процессы с константами скорости k_{-1} и k_p , и для их анализа можно использовать соответствующие методы, например, теорию РРК [2, 58, 96]. Были оценены предэкспоненциальные множители стадий k_p и k_{-1} [67, 98] и показано, что если предэкспоненциальные множители для рассматриваемых каналов распада комплекса (A_{-1} и A_p) близки, то $k_p \gg k_{-1}$,

т. е. осуществляется прямая реакция. Для наблюдения ОТК, связанного с обратимостью комплекса, необходимо выполнение неравенства $A_{-1} \gg A_p$; теоретические оценки показывают, что подобное соотношение предэкспоненциальных множителей вполне возможно для реальных систем [98].

2) При достаточно больших давлениях скорость дезактивации комплекса значительно превышает скорость его превращения в продукт ($k_m[M] \gg k_p$), т. е. схема (II) переходит в схему $A + B \rightleftharpoons^M (AB)^* \xrightarrow{M} AB$. В этом случае из уравнения (12) следует $k_{\text{эксп}} = k_1 k_m [M] / (k_{-1} + k_m [M])$; основной реакцией является ассоциация исходных молекул А и В в продукт AB — стабильный комплекс или молекулу [28, 58, 99]. Стабилизация переходного комплекса $(AB)^*$ чаще всего происходит путем столкновения с третьей частицей, но возможна и излучательная стабилизация [58, 100]. Если $k_m[M] \gg k_{-1}$, то $k_{\text{эксп}} = k_1$ и имеет место «прямая» реакция; если $k_m[M] \ll k_{-1}$, то $k_{\text{эксп}} = k_1 k_m [M] / k_{-1}$. Возможность проявления ОТК в подобных реакциях обсуждалась выше.

В общем случае ($k_m[M] \approx k_{-1}$) можно полагать, что константы скорости бимолекулярных процессов k_1 и k_m близки к частотным факторам и слабо зависят от температуры. При этом температурная зависимость $k_{\text{эксп}}$ будет определяться температурной зависимостью функции $1/k_{-1}$. В ряде работ для качественного описания константы k_{-1} использовали теорию РРК [2, 58]; для малых молекул при невысоких температурах она дает зависимость $k_{-1} \sim T^{s-1}$, где s — число осцилляторов. Таким образом, для малых молекул $k_{\text{эксп}} \sim T^{1-s}$, и если $s > 1$, это соответствует ОТК [2].

Возможны и другие механизмы бимолекулярных реакций с промежуточным образованием комплекса. Например, продукт может образоваться не из возбужденного, а из стабилизированного комплекса по схеме [2]: $A + B \rightleftharpoons^M (AB)^* \xrightarrow{C} AB \rightarrow P$; данная схема также может приводить к ОТК. Так, при $[C] \ll [M]$ и $[AB] \ll [A]$ имеем $k_{\text{эксп}} = k_p K [M]$, откуда $E_a = E_p + \Delta H$, и ОТК наблюдается в случае $E_p < |\Delta H|$, где ΔH — энтальпия процесса $A + B \rightleftharpoons^M (AB)^*$.

Обратимым образованием промежуточного комплекса объясняли ОТК, например, для реакций с участием атомов кислорода и других элементов VI группы [66, 68, 101, 102], для взаимодействия радикалов BrO^\cdot между собой [103], для газофазной реакции ртути с аммиаком и иодистым водородом [104], для переноса протона в ион-молекулярных процессах [105], для реакций $\text{HO}_2^\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{NO}_2$ [106], $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$ [107], $\text{OH}^\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow$ продукты [108].

Для объяснения экспериментальных данных рассматриваются также более сложные схемы с участием нескольких комплексов [2, 34].

Участие в процессе двух типов комплексов предполагается для многих органических реакций в газовой фазе [33, 96, 109]. Например методом ионного циклотронного резонанса показано, что типичные реакции нуклеофильного замещения при переходе от водного раствора к газовой фазе могут ускоряться на 20 порядков, что объясняется существенным изменением энергетического профиля реакции при переходе от сильно сольватированных к полностью несольватированным частицам [109] (рис. 2). В газовой фазе сближающиеся реагенты образуют комплекс $(\text{OH}^\cdot \cdot \text{CH}_3\text{Br})$, который с небольшим активационным барьером через промежуточный комплекс $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{Br}^-$ превращается в продукт. Из рис. 2 видно, что при этом реализуется энергетический профиль, аналогичный изображенному на рис. 1б. Очевидно, что в газовой фазе реакция должна идти быстро и обнаруживать ОТК. В водном растворе реакция идет медленно из-за высокого энергетического барьера, связанного с различной сольватацией реагентов и активированного комплекса и с необходимостью частичного разрушения сольватной оболочки в переходном состоянии. Сольватация препятствует также проявлению сил притяжения между реагентами и образованию комплекса.

Кинетика реакции в газовой фазе при ступенчатой сольватации ре-

агентов одной, двумя и т. д. молекулами воды впервые изучена в работе [109]. Показано, что при сольватации уже двумя молекулами воды высота энергетического барьера для превращения комплекса приближается к энергетическому уровню исходных веществ или даже превышает его (рис. 2). Таким образом, сольватация замедляет реакцию; при этом ОТК заменяется положительным температурным коэффициентом.

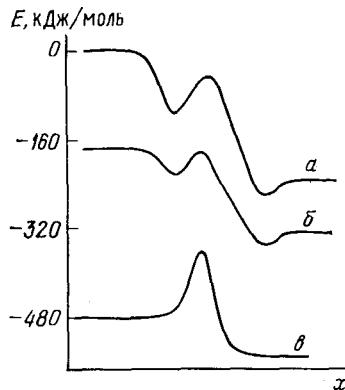


Рис. 2. Энергетический профиль реакции $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$ полностью несольвированных реагентов (a), сольватированных двумя молекулами воды (β) и в водном растворе (γ); x — координата реакции

В газовой фазе для подобных реакций обнаружен эффект, аналогичный правилу Поляни — Семенова. На примере двадцати двух реакций типа $\text{R}_1^+ + \text{R}_2\text{H} \rightarrow \text{R}_2^+ + \text{R}_1\text{H}$, энергетический профиль которых представлен на рис. 1б, показано, что скорость процесса растет с увеличением степени экзотермичности реакции [33]. Это связано со снижением активационного барьера для более экзотермических реакций. Еще более интересна корреляция величин k и n в уравнении $k = AT^n$. Оказалось, что при одной температуре для ряда реакций величины k и $-n$ связаны линейной зависимостью. Поэтому более медленные реакции этого типа имеют более высокий ОТК и с повышением температуры замедляются еще сильнее [33].

Наличие двух типов промежуточных комплексов, находящихся в равновесии, предполагается и для ряда жидкофазных реакций (например, для реакций присоединения по кратным связям [94, 110]). В подобных реакциях также часто обнаруживается ОТК, если барьер для превращения комплекса в продукт меньше энталпии комплексообразования. Явление ОТК наблюдали и для газофазного присоединения хлористого водорода к пропилену; здесь оно связано с обратимым образованием димера $(\text{HCl})_2$ и его последующей реакцией с комплексом $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{HCl}$ [111].

В качестве промежуточного соединения может выступать не только комплекс. Рассмотрим, например, схему



где А и В — находящиеся в равновесии и обладающие различной реакционной способностью изомеры или по-разному сольватированные молекулы. Если равновесие устанавливается быстро, то наблюдаемая энергия активации определяется уравнением

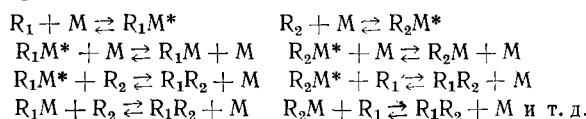
$$E_a = E_1 - \frac{K}{1+K} \Delta H + \frac{Kk_2/k_1}{1+Kk_2/k_1} (\Delta H - E_1 + E_2) \quad (13)$$

где ΔH и K — энталпия и константа равновесия для процесса $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, E_1 и E_2 — энергии активации превращения А и В в продукт [11]. Если $|\Delta H| > |E_1 - E_2|$, то при $\Delta H > 0$ и достаточно низкой температуре ($K \ll 1$) имеем $E_a = E_1$, а при достаточно высокой температуре ($K \gg 1$) имеем $E_a = E_2$, и ОТК в обоих этих случаях не наблюдается. Однако при $\Delta H < 0$ аррениусовская зависимость скорости реакции может иметь несколько экстремумов, и в определенном температурном интервале на-

блюдается ОТК. Аналогичные эффекты могут иметь место для ферментативных реакций, когда в равновесии находятся две формы фермента. Соответствующие графики изменения энергии активации с температурой приведены в работе [11].

Если в схеме (III) в реакцию вступает только один из реагентов, то уравнение (13) упрощается и переходит в уравнение $E_a = E_1 - K\Delta H/(1+K)$, если $Kk_2/k_1 \ll 1$, либо в уравнение $E_a = E_2 + \Delta H/(1+K)$, если $Kk_2/k_1 \gg 1$. В обоих случаях при определенном соотношении параметров E_1 , E_2 и ΔH может наблюдаться ОТК.

Для объяснения ОТК в тримолекулярных реакциях, идущих с образованием промежуточного комплекса (например, рекомбинация атомов и простейших радикалов), предложены различные теории [81]. Наиболее часто рассматривается механизм с участием третьей молекулы M и промежуточным комплексом [112] (механизм RMC – Radical-Molecular Complex или IC – Intermediate Complex). Если комплекс с M образуют оба реагента R_1 и R_2 , то схема реакции рекомбинации $R_1 + R_2 \rightarrow R_1 R_2$ в общем виде запишется в виде системы из многих элементарных стадий [60, 113]:

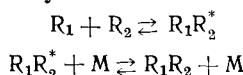


Для полного описания реакции в общем случае необходимо несколько десятков кинетических уравнений. Их число значительно сокращается, если $R_1 = R_2$. Дальнейшее упрощение происходит в тех случаях, когда успевает установиться равновесие $R + M \rightleftharpoons RM$; рекомбинация при этом имеет третий порядок при низких давлениях и второй порядок – при высоких [113].

Анализ упрощенной схемы рекомбинации приводит к выражению $k_{\text{рек}} = A \cdot \exp(\Delta E/RT)$ при низких температурах и $k_{\text{рек}} = A \cdot \exp[(\Delta E - RT)/RT]$ при высоких температурах, где ΔE – энергия связи в комплексе RM [113]. Так как всегда $\Delta E > 0$, то наблюдается ОТК, величина которого должна расти при образовании более прочных комплексов. Например, для рекомбинации атомов иода обнаружено [44], что величина E_a изменяется от $-5,9$ кДж·моль при $M = \text{He}$ до $-22,3$ кДж/моль при $M = I_2$. Комплекс RM слабый, если M – атом инертного газа, но он может быть достаточно прочным, вплоть до образования химического соединения, например, $I-\text{NO}$, $I-\text{NO}_2$.

В настоящее время изучены многие реакции рекомбинации в широком интервале температур и давлений для большого класса «третьих молекул» M . Показано, что тяжелые и сложные «инертные» молекулы типа SF_6 более эффективны в реакциях рекомбинации, причем с повышением эффективности M увеличивается ОТК реакции. Даже такие газы как He , Ar , N_2 практически не бывают полностью инертными и всегда образуют комплексы RM [114], а при высоких давлениях образуются даже кластеры RM_n [60].

Механизм с образованием промежуточного комплекса не всегда удовлетворительно объясняет экспериментальные данные. Так, величина ОТК часто не согласуется с энергией связи $R-M$. Например, для реакции $I + I + \text{He} \rightarrow I_2 + \text{He}$ пришлось бы предположить, что связь $I-\text{He}$ в несколько раз прочнее, чем следовало бы ожидать для ван-дер-ваальсовых сил [115]. Трудности возникают также при попытках объяснить температурный ход наблюдаемой энергии активации. Не вызывает сомнений, что рекомбинация может осуществляться по крайней мере еще по одному механизму:



Этот механизм переноса энергии (Energy Transfer или ET-механизм) конкурирует с механизмом образования промежуточного комплекса, а

иногда является доминирующим, например, в реакциях $\text{NO} + \text{Cl} \rightarrow \text{NOCl}$ [116], $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$ [117]. Данный механизм также приводит к ОТК, как обсуждалось выше для схемы (II) при $k_m[M] \gg k_p$. Для ET -механизма температурная зависимость скорости реакции определяется выражением AT^n , и наблюдаемая энергия активации изменяется с температурой ($E_a = nRT$), тогда как для механизма с промежуточным комплексом величина E_a почти не зависит от температуры.

Доля каждого механизма зависит от температуры; только из температурной зависимости константы скорости рекомбинации трудно извлечь количественную информацию о силе взаимодействия $R-M$, и необходима дополнительная информация о зависимости $k_{\text{пер}}$ от давления, природы M и т. д. [60]. Относительный вклад обоих механизмов зависит от ряда факторов — силы взаимодействия $R-M$ и $R-R^*$, относительной концентрации частиц, их размера и сложности [87]. Для рекомбинации атомов галогенов при $M=\text{Ar}, \text{Xe}$ механизм с промежуточным комплексом преобладает при низких температурах, а ET -механизм — при высоких; при $M=\text{He}$ всегда преобладает второй механизм [114, 118].

Труднее предсказать вклад каждого механизма, если M — сложная молекула ($\text{HCl}, \text{HBr}, \text{SO}_2$) [118]. При прочих равных условиях соотношение механизмов сложным образом изменяется с давлением, так как в реакции могут участвовать кластеры M [60]. Например, для реакции $\text{Br}^\cdot + \text{Br}^\cdot + \text{He} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{He}$ вклад ET -механизма составляет 40% при $p < 150$ бар, а при $p > 400$ бар он близок к нулю. В присутствии других молекул M механизм с промежуточным комплексом преобладает при всех давлениях [119]. Он может осуществляться и в других реакциях с участием свободных радикалов, например, в реакции $\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \xrightarrow{M} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ ($M=\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$) [80, 97, 120].

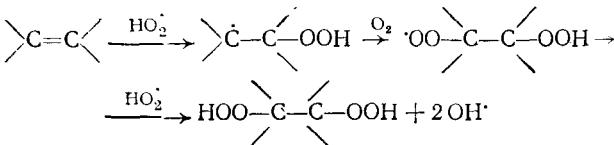
2. Отрицательный температурный коэффициент в реакциях газофазного окисления углеводородов

Окисление углеводородов является разветвленно-цепным процессом, скорость которого зависит от температуры; ее повышение обычно приводит к резкому увеличению скорости реакции [121]. Известно исключение из этого правила. Для некоторых реакций окисления на диаграмме в координатах T, p выше области холодных пламен располагается область, в которой скорость реакции снижается с увеличением температуры, т. е. существует ОТК. Эта область ОТК находится между областями низкотемпературного и высокотемпературного окисления [122]. Высказывалось мнение, что холодное пламя — это заторможенный цепной взрыв, не развившийся из-за перехода системы в зону ОТК [123].

Явление ОТК наблюдается уже при окислении этана и еще более ярко выражено у высших углеводородов. Так, при окислении пропана скорость реакции нарастает в интервале 300–350° С до максимального значения, затем резко спадает до нуля при повышении температуры до 450°. Реакция возобновляется при 475°, приобретая взрывной характер [123]. К настоящему времени ОТК наблюдали при газофазном окислении алканов, алкенов, ароматических углеводородов, кетонов. Явление обсуждается в ряде монографий и обзоров [122–126], ему посвящено много экспериментальных исследований, но механизм ОТК окончательно не выяснен.

В ранних работах для объяснения явления ОТК предполагали существование двух параллельно протекающих реакций [123], влияние стенки реакционного сосуда [127]. Гипотеза о наличии двух различных механизмов обрыва цепи с сильно различающейся энергией активации была опровергнута расчетами соответствующей кинетической схемы [128]. Наибольшее распространение получили гипотезы, согласно которым с повышением температуры снижается вероятность раз-

ветвления цепи из-за наличия конкурирующих реакций [123]. По одной из гипотез этого типа ОТК связан с преобладанием реакции $\text{HO}_2^{\cdot} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ над реакцией разветвления [124]:



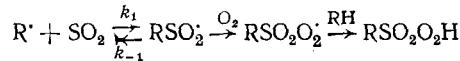
Методом кинетического изотопного эффекта показано, однако, что эта гипотеза неверна [129]. В соответствии с другим предположением, реакция разветвления типа $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^{\cdot} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}^{\cdot} + \text{OH}^{\cdot} + \text{CH}_3^{\cdot}$ заменяется при повышении температуры на реакцию продолжения цепи [130].

Предполагалось также, что в реакции окисления углеводородов один из промежуточных продуктов — альдегид — с ростом температуры теряет способность разветвлять цепи [123]. С помощью современных методов исследования более подробно изучена кинетика накопления в области ОТК основных промежуточных и конечных продуктов [131], в том числе свободных радикалов путем непрерывной их регистрации в холодной ловушке методом ЭПР [132, 133]. Обнаружено, что в области ОТК максимальная концентрация свободных радикалов, как и скорость реакции, проходит через максимум. Однако при малых временах контакта, когда реакциями разветвления можно пренебречь, концентрация свободных радикалов в той же области растет с температурой; это указывает на связь ОТК с реакциями разветвления. Действительно, изучение кинетики высокотемпературного окисления этана показало, что стадии разветвления связаны с накоплением промежуточных продуктов реакции, а в начальной стадии реакции осуществляется цепной неразветвленный процесс [134]. Опыты показали также, что и в области ОТК и при более высоких температурах нет различий в качественном составе продуктов окисления, а различия в количественном составе незначительны [128]. В то же время длина цепи в области ОТК уменьшается, что связано с заменой активных радикалов, продолжающих цепь ($\text{H}^{\cdot}, \text{RO}^{\cdot}$), на менее активные в результате реакций активных частиц с промежуточными продуктами типа HCHO , CH_3CHO [135]. Таким образом, ОТК в рассматриваемых реакциях связан с уменьшением эффективности разветвления цепей при повышении температуры.

3. Другие реакции

В литературе имеются сообщения об ОТК в разнообразных реакциях; в некоторых случаях причина ОТК очевидна, в других для ее объяснения необходимо детальное изучение механизма процесса. Так, явление ОТК всегда будет наблюдаться в параллельных реакциях $\text{B} \xrightarrow{k_1} \text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$, если измерять температурную зависимость выхода одного из веществ, которое образуется с меньшей энергией активации. Действительно, в любой момент времени выполняется соотношение $[\text{B}]/[\text{C}] = [\text{B}]_{\infty}/[\text{C}]_{\infty} = k_1/k_2$ [136]. Если $E_2 > E_1$, то с повышением температуры снижается относительный выход продукта В. Это явление наблюдали, например, при радикальном распаде азосоединений в растворе [137]. Обнаружено, что с повышением температуры снижается доля радикалов, рекомбинирующих в клетке растворителя. Для азоэтана в растворе изооктана эта доля (f) составляет 0,852 при -80°C , 0,670 при 0° и 0,539 при $+85^{\circ}$. Величина $F = f/(1-f)$ соответствует отношению вероятностей рекомбинации радикалов и их выхода из клетки. В координатах Аррениуса $\lg F$, $1/T$ получена прямая, дающая эффективную энергию активации $E_a = E_{\text{клет}} - E_{\text{диф}}$, которая не зависит от природы растворителя и для разных азосоединений составляет от $-5,5$ до $-11,8$ кДж/моль.

Протеканием параллельных реакций объясняется также уменьшение доли сульфохлорирования парафинов по схеме $\text{RH} + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ с повышением температуры из-за увеличения скорости прямого хлорирования $\text{RH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RCl} + \text{HCl}$ [138]. С ростом температуры резко снижается также скорость жидкофазного сульфоокисления парафинов [139]. Механизм в этом случае близок к механизму появления ОТК в газофазном окислении углеводородов. Основной продукт, сульфокислота RSO_3H , образуется в результате последовательного накопления персульфоновой кислоты в цепной реакции



с последующим вырожденным разветвлением по схеме $\text{RSO}_2\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{RSO}_3^\cdot + \text{OH}^\cdot$; $\text{RSO}_3^\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H} + \text{R}^\cdot$. При повышении температуры образование радикала RSO_2^\cdot становится менее вероятным, равновесная концентрация персульфоновой кислоты снижается и идут вторичные реакции. Для $\text{R}=\text{CH}_3$ отношение констант k_1/k_{-1} равно 2000 при 25° С, 40 при 65° и 1 при 150° [140].

Еще одним примером ОТК в жидкофазных цепных реакциях может служить окисление β-ионона кислородом воздуха [141]; при постоянной скорости инициирования длина цепи и скорость реакции снижаются с повышением температуры. В данном случае явление ОТК связано с изменением механизма обрыва цепей: с ростом температуры квадратичный обрыв заменяется на линейный.

Снижение скорости реакции при повышении температуры наблюдалось также при иодировании пленок серебра [142], бромировании 2-хлор-, 3-трет-бутил- и 3-карбометоксиленантрена в растворе CCl_4 [143], при окислении паров щелочноземельных металлов в атмосфере NO_2 , Cl_2 и Br_2 при высоких температурах [144], в реакциях сольватированных электронов в облученных расплавах галогенидов щелочных металлов [145].

IV. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ВЛИЯНИЕМ СРЕДЫ

До сих пор рассматривались реакции, в которых явление ОТК обусловлено свойствами самой реагирующей системы. В ряде случаев причиной ОТК могут быть и «внешние» условия реакции, независимые от ее механизма. Рассмотрим некоторые случаи проявления ОТК, вызываемые внешними условиями.

1. Объемное расширение растворителя

Реакции в растворах идут, как правило, при постоянном давлении, а объем раствора и концентрации реагентов могут изменяться с температурой. Термическое изменение объема жидкостей определяется коэффициентом объемного расширения [146]

$$\alpha_t' = (1/V) (dV/dt) \text{ (град}^{-1}) \quad (14)$$

где V – объем, t – температура, ° С. Если положить $V=V_0$ при $t=t_0$ и перейти к абсолютной шкале температур, то после интегрирования уравнения (14) получим:

$$V = V_0 \exp [\alpha_t' (T - T_0)] \quad (15)$$

Рассчитаем, какой вклад (E') в наблюдаемую энергию активации внесет объемное расширение раствора, если при кинетических изменениях не учитывать соответствующие изменения концентраций реагентов. Если скорость реакции определяется уравнением $w=k[A]^n$, то вклад E' только за счет изменения $[A]$ при изменении объема (т. е. при $k=\text{const}$) определяется выражением:

$$E' = RT^2 (d \ln w / dT) = RT^2 n (d \ln [A] / dT). \quad (16)$$

Если m – число молей вещества А, то $[A]=m/V$ и, в соответствии с уравнением (15), $[A]=m/V_0 \exp[\alpha_t'(T-T_0)]$. Подставляя это выражение в уравнение (16), получим:

$$E' = -RT^2 n\alpha_t' \quad (17)$$

Для реакции третьего порядка ($n=3$) имеем $E=2,14 \cdot 10^3 \alpha_t'$ кДж/моль при 293 К. Используя табличные данные [146] для α_t' , получим по формуле (17) для типичных растворителей следующие значения E' :

Растворитель	H_2O	$(CH_3)_2CO$	C_6H_6	CH_3OH	$CHCl_3$	$(C_2H_5)_2O$	Петролейный эфир
$10^3 \alpha_t'$, град $^{-1}$	0,21	1,49	1,24	1,26	1,27	1,66	2,25
E' , кДж/моль	-0,45	-3,20	-2,66	-2,70	-2,72	-3,55	-4,85

Итак, даже в растворителях с максимальным значением α_t' вклад E' в наблюдаемую энергию активации невелик (в пределах экспериментальной ошибки). Отрицательный температурный коэффициент мог бы наблюдаться лишь для реакций с очень малой или равной нулю «истинной» энергией активации, однако в случае растворов скорость таких реакций лимитируется диффузией.

2. Изменение физико-химических характеристик растворителя

В реакциях с участием ионов или имеющих дипольный момент молекул скорость существенно зависит от таких параметров как диэлектрическая проницаемость среды, ионная сила раствора, pH и т. д. Вклад в экспериментальную энергию активации членов, учитывающих температурные изменения свойств среды (i), дается уравнением [110].

$$E' = -R \sum_i \frac{\partial \ln k_{\text{эксп}}}{\partial i_i} \cdot \frac{\partial i_i}{\partial (1/T)} \quad (18)$$

Если изменение с температурой свойства i и соответствующее изменение $k_{\text{эксп}}$ таковы, что сомножители под знаком суммы в уравнении (18) имеют одинаковый знак, то может наблюдаться ОТК в случаях, когда вклад E' по абсолютной величине больше истинной (изопараметрической) энергии активации. Для расчетов необходимо знать температурную зависимость свойств среды и влияние этих свойств на скорость реакции.

Хорошо изучена зависимость константы скорости многих реакций от диэлектрической проницаемости среды ϵ . Если в качестве параметра i выступает только ϵ , то уравнение (18) запишется в виде [147]:

$$E' = -R \frac{\partial \ln k_{\text{эксп}}}{\partial \epsilon} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial (1/T)} \quad (19)$$

Если реагируют два иона одного знака или две дипольные молекулы, дипольные моменты которых меньше дипольного момента переходного состояния, то скорость реакции увеличивается с ростом ϵ , тогда как сама величина ϵ , как правило, растет с понижением температуры. Если обе зависимости выражены достаточно резко, может наблюдаться ОТК даже для реакций с довольно большой изодиэлектрической энергией активации.

Так как зависимость скорости реакции от ϵ как теоретически, так и экспериментально обычно выражают в координатах $\ln k$, $1/\epsilon$, а зависимость ϵ от температуры представляют в виде $\epsilon=\epsilon_0 \exp(-LT)$ или $L=-\partial \ln \epsilon / \partial T$ [148], то уравнение (19) удобно переписать с учетом этих зависимостей. Поскольку

$$\frac{\partial \ln k}{\partial \epsilon} = -\frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial \ln k}{\partial (1/\epsilon)} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial (1/T)} = -\epsilon T^2 \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T},$$

то получим следующее выражение:

$$E' = R \frac{\partial \ln k}{\partial (1/\epsilon)} \cdot \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \cdot \frac{T^2}{\epsilon} = -R \frac{\partial \ln k}{\partial (1/\epsilon)} \frac{L}{\epsilon} T^2 \quad (20)$$

Оценим возможную величину E' . Для реакций ионов модель точечных зарядов дает [89]

$$\partial \ln k / \partial (1/\epsilon) = z_A z_B e^2 / r_{AB} k_B T$$

где z_A, z_B — заряды ионов, e — заряд электрона, r_{AB} — расстояние между зарядами. Если $z_A=z_B$, $r_{AB}=3 \text{ \AA}$, то $\partial \ln k / \partial (1/\epsilon)=185$, что по порядку величины соответствует значению $\partial \ln k / \partial (1/\epsilon)$, рассчитанному по модели Хироми для реакций моноанионов двухосновных кислот с ионами OH^- [89]. Величина того же порядка получается и для реакций дипольных молекул по модели Кирквуда. Для оценки второго множителя в формуле (20) можно воспользоваться табличными значениями L , которые для большинства растворителей колеблются в интервале от 10^{-3} до 10^{-2} град $^{-1}$ [148]. Из уравнения (20) видно, что при прочих равных условиях вклад E' будет максимальным при максимальном отношении L/ϵ . Это отношение для ряда растворителей приведено ниже:

H_2O	CCl_4	CHCl_3	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{n-C}_6\text{H}_{14}$
0,058	0,40	0,78	0,19	0,52	0,23	1,18	0,44

Подставляя (в случае реакции в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) величины $L/\epsilon=1,18$ и $\partial \ln k / \partial (1/\epsilon)=185$ в уравнение (20), получим $E'=-140 \text{ кДж/моль}$ при 300 К.

Эта оценка показывает, что в ряде растворителей увеличение скорости реакции при понижении температуры за счет увеличения ϵ может быть настолько большим, что перекроет снижение скорости за счет арениусовского фактора и приведет к ОТК, тогда как для водных растворов (малая величина L/ϵ) наблюдение ОТК значительно менее вероятно. Такая зависимость в согласии с теоретическим предсказанием [149] была экспериментально обнаружена при окислении производного нафтохинона **периодатом калия** в водноспиртовых средах [147]. При pH 6,3 найдено значение $E_a=-8,2 \pm 0,9 \text{ кДж/моль}$, тогда как изодиэлектрическая энергия активации равна $80 \pm 2 \text{ кДж/моль}$; это соответствует вкладу $E'=-88 \text{ кДж/моль}$.

Аналогично можно учесть вклад в наблюдаемую энергию активации за счет изменения других параметров среды. Например, если в качестве параметра i выступает pH, то можно использовать бренстедовскую зависимость $\partial \ln k / \partial (\text{pH})=a$ [110]. Так как при изменении pH скорость реакции может сильно изменяться (увеличиваться или уменьшаться), то наблюдаемая энергия активации может быть на десятки кДж/моль больше или меньше истинной энергии активации. Влияние свойств среды, зависящих от температуры, на кинетику реакций в жидкой фазе рассмотрено в работе [150].

3. Замерзание растворителя

Если реагирующие вещества и растворитель (который также может выступать в качестве одного из реагентов) смешиваются друг с другом не только в жидкой, но и в твердой фазе, т. е. образуют непрерывные твердые растворы, то в подобных системах область существования жидкой фазы при температурах ниже температуры плавления растворителя очень ограничена. Поэтому при понижении температуры в таких системах реакция должна быстро прекратиться после замерзания раствора. С другой стороны, если реагенты не включаются в кристаллическую решетку растворителя при его замерзании и образуется простая эвтектическая система, то область существования жидкой фазы может простираться на десятки градусов ниже температуры плавления чистого растворителя вплоть до температуры замерзания эвтектики.

В этом случае при понижении температуры сначала вымораживается чистый растворитель, а эффективная локальная концентрация реагентов в жидкой фазе увеличивается и соответственно растет вклад в скорость реакции, обусловленный законом действующих масс. При определенных условиях этот вклад по абсолютной величине может превысить аррениусовскую зависимость скорости реакции, т. е. будет наблюдаваться ОТК [151].

Сравнение экспериментальных значений скорости реакции в замороженных растворах с рассчитанными по уравнению Аррениуса для той же температуры показало, что ускорение может достигать нескольких порядков. Теория приводит к следующему выражению для константы скорости:

$$k = \frac{T_0 - T}{\Delta} \exp(-E_a/RT)$$

где T_0 — температура замерзания растворителя, Δ — его криоскопическая постоянная [110]. Максимум скорости наблюдается при температуре $T_{\max} = [E_a^2/4R^2 + E_a T_0/R]^{1/2} - E_a/2R$. Экспериментальные данные для многих изученных систем хорошо согласуются с этими уравнениями [110].

4. Другие механизмы

В последние годы было открыто необычное явление, заключающееся в резком возрастании скорости реакции в результате быстрого охлаждения твердой матрицы. Например, эквимолярная смесь метилциклогексана с хлором, в котором фотолитически генерировались свободные радикалы, взрывается при охлаждении замороженной системы [152]. Распространение фронта реакции происходит со скоростью ~ 1 м/с. По мнению авторов [152], главную роль в этом явлении играют внутренние напряжения в образце. Активные центры в подобных системах можно генерировать и другими способами. Так, если на замороженную при 77 К систему состава хлор — бутилхлорид, хлор — метилциклогексан или бромистый водород — этилен воздействовать γ -излучением ^{60}Co , а затем медленно охладить до 4,2 К, то никаких изменений не наблюдается. Если же охлаждение проводить быстро, происходит растрескивание образцов, сопровождающееся «вспышкой» реакции. Особенности развития процесса свидетельствуют о том, что тепловой механизм не является определяющим и что реакция имеет характер автоволнового процесса [153—155].

При повышении температуры могут замедляться многие гетерогенные каталитические реакции, если тепловой эффект адсорбции по абсолютной величине больше энергии активации стадии образования продукта [156]. В биокаталитических реакциях подобное обратимое замедление процесса возможно, если оно определяется обратимой денатурацией белка-фермента в ограниченном температурном интервале. При этом изменение скорости реакции с температурой также будет иметь колоколообразную зависимость, которая характеризуется наличием температурного оптимума реакции [157, 158].

* * *

В заключение отметим, что обнаружение отрицательного температурного коэффициента для конкретной системы может многое сказать о механизме реакции. Прежде всего, следует ответить на вопрос, вызван ли ОТК «внешними» причинами или присущ самой реагирующей системе. В первом случае анализ экспериментальных данных позволит выделить «внешние» факторы и получить изопараметрические кинетические характеристики, присущие самой реагирующей системе. Во втором случае необходимо более детально изучить кинетику реакции при широком изменении различных параметров и прежде всего — темпера-

туры, обратить особое внимание на возможность протекания в системе обратимых процессов и при необходимости получить для них независимыми методами термодинамические характеристики.

За время подготовки обзора к печати был опубликован ряд работ, в которых явление ОТК обнаружено для новых реакций или более подробно изучено на известных примерах. Для газофазных процессов следует отметить работы по рекомбинации радикалов HO_2 при низких давлениях [159]; OH^\cdot и O^\cdot при температурах, характерных для верхних слоев атмосферы [160]; аллильных радикалов друг с другом и с NO в широком температурном интервале [161] и др. Явление ОТК изучено для ряда газофазных радикальных реакций: $\text{OH}^\cdot + \text{HNO}_3 \rightarrow$ продукты [162, 163]; $\text{NH}_2^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{O}_2^\cdot$ [164]; $\text{OH}^\cdot + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HOSO}_2^\cdot$ [165], $\text{Cl}^\cdot + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}_3^\cdot$ [166]; из процессов этого типа наибольший ОТК найден для реакции $\text{OH}^\cdot + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$, где бимолекулярная константа скорости снижается в 15 раз при повышении температуры от 255 до 458 К в соответствии с уравнением $k = AT^{-4.4}$ [167].

При изучении кинетики жидкокофазного присоединения дифенилкарбена к олефинам было найдено, что в случае trimетилэтилена и тетраметилэтилена $E_{\text{набл}} = -3.2$ и -7.1 кДж/моль соответственно. Результаты объясняются образованием промежуточного комплекса, который изомеризуется в циклопропановое производное [168].

Значительно больший по величине ОТК обнаружен для реакций бромирования гептена-1 [169], хлорирования [170] и бромирования [171] стирола в неполярных растворителях. Так, для бромирования гептена наблюдается колоколообразная зависимость скорости реакции от температуры, причем в интервале 240–270 К получено значение $E_{\text{набл}} = -60$ кДж/моль. Отрицательный температурный коэффициент в подобных реакциях связывают с участием молекулярных комплексов в стадии темнового зарождения радикалов. Явление ОТК в реакциях гидрохлорирования ненасыщенных соединений обсуждается в обзоре [172]. Модельные расчеты кинетики реакций, идущих с участием молекулярных комплексов и проявляющих ОТК, проведены в работе [173].

Связь изменений физико-химических свойств среды с ОТК подробно изучена на примере окисления фосфорных эфиров гидрохинона периодатом калия в водно-этанольных растворах [174]. Наблюдали ОТК также для твердофазной реакции окисления гидразобензола стабильным нитроксильным радикалом в температурном интервале 238–258 К [175].

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis D. D., Huie R. E., Herron J. T. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 628.
2. Meot-Ner M. In: Gas Phase Ion Chemistry, v. 1. Ed. Bowers M. T. New York: Acad. Press, 1979, p. 197.
3. Kaufman F. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 1.
4. Вэйлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.: Химия, 1967, с. 30.
5. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948, с. 135.
6. Kerr J. A., Parsonage M. J. Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions: Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds. London: Butterworths, 1972, p. 9.
7. Cvetanović R. J., Singleton D. L., Paraskevopoulos G. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 50.
8. Camillary P., Marshall R. M., Purnell J. H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1974, v. 70, p. 1434.
9. Gardiner W. C. Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 326.
10. Labhart H. Chem. Phys. Letters, 1967, v. 1, p. 263.
11. Perlmutter-Hayman B. Progr. Inorg. Chem., 1976, v. 20, p. 229.
12. Koura K. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6743.
13. Light J. C., Ross J., Shuler K. E. In: Kinetic Processes in Gases and Plasmas. New York — London: Acad. Press, 1969, p. 281.
14. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971, с. 29.
15. Степухович А. Д. Ж. физ. химии, 1958, т. 32, с. 2415.
16. Zahniser M. S., Kaufman F. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 3673.
17. Rice O. K. Ibid., 1936, v. 4, p. 53.

18. *Bemand P. P., Clyne M. A. A., Watson R. T.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1974, v. 70, p. 564.
19. *Lesclaux R., Pham Van Khe, Dezauzier P., Soulignac J. C.* Chem. Phys. Letters, 1975, v. 35, p. 493.
20. Шимулис В. И., Лукашик А. Н. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 3075.
21. *Stimpfle R. M., Perry R. A., Howard C. J.* J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 5183.
22. *Solomon J. J., Meot-Ner M., Field F. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3727.
23. Никитин Е. Е. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1153.
24. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976, с. 3, 140.
25. *Singleton D. L., Furuyama S., Cvetanović R. J., Irwin R. S.* J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1003.
26. *Meot-Ner M., Solomon J. J., Field F. H., Gershinowitz H. J.* Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1773.
27. *Frost A. A., Pearson R. G.* Kinetics and Mechanism. New York: John Wiley, 1953, p. 92.
28. *Atkinson R., Perry R. A., Pitts J. N.* J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1197.
29. *Atkinson R., Pitts J. N.* Ibid., 1975, v. 63, p. 3591.
30. *Watson R. T., Sander S. P.* J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 2936.
31. *Simonaitis R., Heicklen J.* Ibid., 1981, v. 85, p. 2946.
32. Степухович А. Д. Успехи химии, 1956, т. 25, с. 263.
33. *Meot-Ner M., Field F. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1356.
34. *Meot-Ner M., Field F. H.* J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 277.
35. *Antrim R. E., Burns G., Ip J. K. K.* Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 749.
36. *Boyd R. K., Burns G. J.* Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 88.
37. *Stace A. J.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1979, v. 75, p. 1657.
38. Дымов Б. П., Скоробогатов Г. А., Хоменко В. Е., Шукарев С. А. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 848.
39. Генич А. П., Манелис Г. Б., Мягков Ю. П. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1082.
40. *Clark T. C., Clyne M. A. A.* Chem. Commun., 1966, p. 287.
41. Арутюнян А. М., Шахназарян И. К., Пилипосян А. Г., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1978, т. 31, с. 3.
42. *Erler K., Field D., Zellner R.* Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1977, B. 81, S. 22.
43. Карринтон Т., Гарвин Д. В кн.: Возбужденные частицы в химической кинетике. М.: Мир, 1973, гл. 3.
44. *Wayne R. P.* Compreh. Chem. Kinet., 1969, v. 2, p. 189.
45. *Gilbert J. R., Thomas J. H.* Ibid., 1972, v. 6, p. 139.
46. *Baulch D. L., Drysdale D. D., Duxbury J., Grant S. J.* Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. London — Boston: Butterworths, 1976, v. 3.
47. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1971.
48. *Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr J. A., Troe J., Watson R. T.* J. Phys. Chem. Ref. Data, 1980, v. 9, p. 295.
49. *Gershinowitz H., Eyring H.* J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 985.
50. *Greig J. D., Hall P. G.* Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 655.
51. *Veyret B., Lesclaux R.* J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1918.
52. *Golden D. M.* Ibid., 1979, v. 83, p. 108.
53. Ульцкий В. А., Степухович А. Д. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, с. 689.
54. *Johnston H. S., Goldfinger P.* J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 700.
55. *Anastasi C., Smith I. M.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1978, v. 74, p. 1056.
56. *Bullock G. E., Cooper R.* J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 1931.
57. *Anastasi C., Smith I. M.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 1459.
58. *Bates D. R.* J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 2318.
59. Заслонко И. С., Смирнов В. Н. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 575.
60. *Troe J.* Ann. Rev. Phys. Chem., 1978, v. 29, p. 223.
61. *Wong W. H., Marcus R. A.* J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5625.
62. *Quack M., Troe J.* Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1977, B. 81, S. 329.
63. *Miller W. H.* J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 2216.
64. *Blais N. C., Truhlar D. G., Garrett B. C.* J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1094.
65. *Marcus R. A.* J. Chem. Educat., 1968, v. 45, p. 356.
66. *Singleton D. L., Cvetanović R. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6812.
67. *Leu M. T., De More W. B.* J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 2049.
68. *Atkinson R., Cvetanović R. J.* J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 432.
69. *Smith F. T.* In: Kinetic Processes in Gases and Plasmas. New York — London: Acad. Press, 1969, p. 257.
70. Филатов Э. С., Лебедев В. А., Несмеянов Ан. Н. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 291.
71. Полак Л. С., Хачоян А. В. Там же, 1981, т. 15, с. 26.
72. *Le Roy R. L.* J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 4338.
73. Дмитриев В. П., Евсеев А. М. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 541.
74. *Jaffe R. L.* On the Possibility of Negative Activation Energies in Bimolecular Reactions. NASA-TM-78509. A-7537; C. A., 1978, v. 90, 77106.
75. *Menon A., Sathyamurthy N.* J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1021.
76. *Leu M. T.* Chem. Phys. Letters, 1979, v. 61, p. 275.
77. *Hepburn J. W., Klimek D., Liu K., Macdonald R. G., Northrup F. J., Polanyi J. C.* J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6226.
78. *Sander S. P., Watson R. T.* J. Phys. Chem., 1981, v. 84, p. 2960.

79. Первушин Ю. В. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1682.
80. Lii R.-R., Sauer M. C., Gordon S. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 2833.
81. Pritchard H. O. Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 99.
82. Dispert H. H., Geis M. W., Brooks P. R. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 5317.
83. Hardy J. E., Gardiner W. C., Burcat A. Int. J. Chem. Kinet., 1978, v. 10, p. 503.
84. Gutkowicz-Krusin D. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2830.
85. Adamson A. W. A Textbook of Physical Chemistry. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1979, p. 543, 612.
86. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976, гл. 6.
87. Smith F. T. In: Kinetic Processes in Gases and Plasmas. New York — London: Acad. Press, 1969, p. 321.
88. Mickens R. E. Letters Nuovo Cimento, 1974, v. 11, p. 187.
89. Энгелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973.
90. Скобогатов Г. А., Селезнев В. Г., Слесарь О. Н. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 1407.
91. Fessender R. W., Schuler R. H. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2147.
92. Wolfgang R. Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, № 2, p. 48.
93. Kiselev V. D., Miller J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4036.
94. Сергеев Г. Б., Сергачев Ю. А., Смирнов В. В. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1560.
95. Cates R. D., Bowers M. T., Huntress W. T. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 313.
96. Brauman J. I., Jasinski J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2906.
97. Lii R.-R., Gorse R. A., Sauer M. C., Gordon S. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 1803.
98. Lewis R. S., Watson R. T. Ibid, 1980, v. 84, p. 3495.
99. Скобогатов Г. А., Слесарь О. Н. Вестн. ЛГУ, 1979, № 4, вып. 1, с. 39.
100. Gross R. W., Cohen N. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 2582.
101. Connor J., Van Rooselaar A., Fair R. W., Strausz O. P. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 560.
102. Cohen N., Heicklen J. Compreh. Chem. Kinet., 1972, v. 6, p. 123.
103. Sander S. P., Watson R. T. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 4000.
104. Jeannotte A., Appelman E. H., Schreiner F., Abraham B. M. Ibid., 1978, v. 82, p. 2353.
105. Meot-Ner M., Hunter E. P., Field F. H. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5576.
106. Howard C. J. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 2352.
107. Cox R. A., Tyndal G. S. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 65, p. 359.
108. Tully F. P., Ravishankara A. R., Thompson R. L., Nicovich J. M., Shah R. C., Kreutter N. M. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 2262.
109. Bohme D. K., Mackay G. J. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 978.
110. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. Криохимия. М.: Химия, 1978.
111. Haugh M. J., Dalton P. R. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5674.
112. Hippel H., Luther K., Troe J. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1974, B. 78, S. 178.
113. Porter G. Disc. Faraday Soc., 1962, № 33, p. 198.
114. Snider N. Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 1167.
115. Chang H. W., Burns G. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 349.
116. Lee J. H., Michael J. V., Payne W. A., Stief L. J. Ibid., 1978, v. 68, p. 5410.
117. Michael J. V., Payne W. A. Ibid., 1976, v. 65, p. 4830.
118. Chang H. W., Burns G. Ibid., 1975, v. 62, p. 2426.
119. Hippel H., Luther K., Schubert V., Troe J. J. Photochem., 1978, v. 9, p. 143.
120. Lii R.-R., Gorse R. A., Sauer M. C., Gordon S. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 813.
121. Азатян В. В. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 282.
122. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
123. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М.: Изд. АН СССР, 1960, с. 81, 342.
124. Kondratiev V. N. Compreh. Chem. Kinet., 1969, v. 2, p. 81.
125. Налбандян А. Б., Манташян А. А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд. АН Арм. ССР, 1975, гл. 6.
126. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд. АН СССР, 1958, с. 573.
127. King R. O., Sandler S., Strom R. Nature, 1957, v. 180, p. 335.
128. Мошкина Р. И., Поляк С. С., Мастеровой И. Ф., Налбандян А. Б. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 1377.
129. Мошкина Р. И., Поляк С. С., Соколова Н. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 1401.
130. Hoddad R. Y., Hoare D. E. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1979, v. 75, p. 2798.
131. Поладян Е. А., Манташян А. А. Арм. хим. журн., 1980, т. 33, с. 529.
132. Саакян Г. А., Алавердян Г. Ш., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 883.
133. Манташян А. А., Григорян Г. Л., Саакян А. С. Там же, 1972, т. 204, с. 1392.
134. Cathonet M., James H. J. chim. phys., 1977, v. 74, № 2, p. 156.
135. Поладян Е. А., Манташян А. А. Арм. хим. журн., 1975, т. 28, с. 949.
136. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974, с. 191.
137. Stefan A. P., Thrower G. F., Jordan C. F. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 1257.
138. Азингер Ф. Химия и технология парафиновых углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1959, гл. 5.

139. Нестеровский В. В., Ермолаев М. В. Радиационное окисление и сульфоокисление парафиновых углеводородов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974, с. 60.
140. Good A., Thynne J. C. J. Appl. Chem., 1968, v. 18, p. 229.
141. Евгееva H. M., Гагарина A. B. Изв. АН СССР Сер. хим., 1980, с. 2715.
142. Shiojiri M., Hasegawa Y., Konishi K., Tsujikura Y. J. Appl. Chem., 1973, v. 44, p. 3370.
143. Bolton R. Compreh. Chem. Kinet., 1973, v. 9, p. 1.
144. Каширинов О. Е., Манелис Г. Б., Ренка Л. Ф. Ж. физ. химии, 1982, т. 56, с. 1030.
145. Жукова Т. Н., Макаров И. Е., Пикаев А. К. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 409.
146. Справочник химика, т. 1. Л.: Химия, 1971, с. 566.
147. Сергеев Г. Б., Батюк В. А., Сапрекина Т. Н., Сергеев Б. М., Константинова Н. Р. Докл. АН ССР, 1978, т. 242, с. 1122.
148. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 97.
149. Сергеев Г. Б., Батюк В. А., Сергеев Б. М. Докл. АН ССР, 1975, т. 224, с. 387.
150. Мандругина Т. Н. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1982.
151. Pincock R. E., Kiowsky T. E. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 51.
152. Бендерский В. А., Мисочки Е. Я., Овчинников А. А., Филиппов П. Г. Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 32, с. 429.
153. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1981, с. 260, с. 1397.
154. Барелко В. В., Баркалов И. М., Ваганов Д. А., Занин А. М., Кирюхин Д. П. Там же, 1982, т. 264, с. 99.
155. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Химическая физика, 1982, т. 1, с. 265.
156. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979, с. 51.
157. Huennekens F. M., Chance B. In: Technique of Organic Chemistry, v. 8. New York — London: Wiley Intersci., 1963, pt. 2, p. 1231, 1292.
158. Березин И. В., Клесов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: МГУ, 1976, с. 250.
159. Thrush B. A., Tyndall G. S. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 92, p. 232.
160. Keyser L. F. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 3439.
161. Tulloch J. M., Macpherson M. T., Morgan C. A., Philling M. J. Ibid., 1982, v. 86, p. 3812.
162. Ravishankara A. R., Eisele F. L., Wine P. H. Ibid., 1982, v. 86, p. 1854.
163. Margitan J. J., Watson R. T. Ibid., 1982, v. 86, p. 3819.
164. Hack W., Horie O., Wagner H. G. Ibid., 1982, v. 86, p. 765.
165. Leu M.-T. Ibid., 1982, v. 86, p. 4558.
166. Margitan J. J. Ibid., 1983, v. 87, p. 674.
167. Smith R. H. Ibid., 1983, v. 87, p. 1596.
168. Turro N. J., Lehr G. F., Butcher J. A., Moss R. A., Guo W. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1754.
169. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Шилина М. И., Попов Е. А. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 322.
170. Сергеев Г. Б., Хайри А. Х., Смирнов В. В., Чижова И. Н., Бадаев Ф. З. Там же, 1982, т. 23, с. 547.
171. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Попов Е. А. Там же, 1982, т. 23, с. 542.
172. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 455.
173. Леенсон И. А. Тезисы докладов II Всес. совещ. по химии низких температур. М.: Изд. МГУ, 1982, с. 90.
174. Сергеев Г. Б., Батюк В. А., Мандругина Т. Н. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 1305.
175. Сергеев Г. Б., Батюк В. А., Боронина Т. И. Там же, 1983, т. 24, с. 283.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет