

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Н. Н. Семенов, Ленинград

Несколько десятилетий тому назад, дружной работой физиков и химиков, в результате применения теорий классической физики к химии, была создана основная глава физической химии — учение о равновесиях, достигшее столь блестящих теоретических и практических результатов.

Тогдашнее состояние физики не могло, однако, помочь химии в создании учения о скоростях реакций. Сейчас, на основе новой электронной физики и теории строения атомов, вновь намечается широкое поле взаимодействия физики и химии, и одной из главных задач этой совместной работы является развитие учения о скоростях реакций — о химической кинетике.

Далеко не каждое соударение двух реагирующих молекул ведет к реакции; эффективной оказывается лишь очень небольшая доля этих столкновений. Можно было думать, как это и предложил Больцман, что не вся поверхность молекулы активна и что лишь очень небольшой участок ее обладает этим свойством, — таким образом будут реагировать лишь те молекулы, которые столкнутся так, что их активные участки соприкоснутся.

Несмотря на все остроумие этого предположения, его следует считать неверным, так как оно противоречит опыту.

Как показал Аррениус и Боденштейн, скорости почти всех реакций весьма быстро (по закону $e^{-\frac{A}{T}}$) возрастают с температурой. Этот эффект не может быть объ-

яснен с точки зрения теории Больцмана. Аррениус в 80-х годах дал теорию, которая до сего времени является путеводной нитью всех исследований в области химической кинетики. Согласно Аррениусу реагируют не все молекулы, но лишь те из них, которые обладают весьма значительной избыточной энергией, величина которой различна для разных реакций. Чем меньше величина этой избыточной энергии активных молекул, тем в большем количестве эти молекулы будут создаваться тепловым движением и тем большей будет скорость реакции.

Чем выше температура, тем энергичнее тепловое движение молекул, тем больше будет создаваться активных молекул, тем большей будет скорость данной реакции.

Теория Аррениуса, подкреплённая огромным опытным материалом, не возбуждала до последнего времени никаких сомнений, и все усилия физико-химиков были направлены почти исключительно на выяснение вопроса о том, какова природа этих таинственных промежуточных модификаций, — „активных молекул“ Аррениуса. Нельзя сказать, чтобы вопрос этот был окончательно решён, но все же в него внесено много ясности. Оказалось, что во многих случаях активные молекулы представляют собою не химические модификации реагирующих молекул, но модификации физические, избыточная энергия которых заключается либо в повышенной кинетической энергии, с которой они двигаются, либо в сильном колебании друг относительно друга атомов, входящих в молекулу, либо в переходе электронов атома на повышенные энергетические уровни.

Таким образом вопрос о скоростях химических реакций стал столько же вопросом физики, как и химии.

Увлечение теорией Аррениуса было так велико, что до самого последнего времени не придавали особенного значения целому ряду фактов, стоящих, повидимому, в полном противоречии с теорией Аррениуса. Явления гомогенного положительного и отрицательного катализа, при которых ничтожнейшие (часто неизмеримо-малые) количества посторонних веществ оказывают решающее влияние на

величину скорости реакции, конечно не могут уложиться в рамки теории Аррениуса. Сюда прежде всего относятся удивительные факты полного прекращения наиболее энергичных реакций (окисление фосфора, прекращение фотохимической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ и многие другие), когда реагирующие вещества лишены последних следов влаги. Наоборот, ничтожные количества некоторых органических соединений необычайно сильно тормозят окислительные процессы разного рода легко окисляющихся жидкостей. Точно также примеси некоторых металло-органических соединений могут на много сотен градусов повысить температуру воспламенения смесей углеводородов с воздухом.

Второй класс явлений, противоречащий теории Аррениуса, называется в старых учебниках пассивностью газов. Сюда относится, например, внезапная потеря активности кислорода по отношению к фосфору, если давление кислорода превышает некоторое критическое значение. Этот максимальный предел давления кислорода необычайно сильно зависит от примесей различных веществ, которые, будучи примешаны к пассивному кислороду, вызывают горение фосфора; кроме этого верхнего предела давления кислорода в различных реакциях окисления, известен нижний предел, по достижении которого горение внезапно прекращается.

Особенно удивительные явления такого рода имеют место при горении H_2 и CO в O_2 . В сосудах из стекла марки Пирекс и при температурах $500 - 600^\circ \text{C}$ реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2$ не идет вовсе, пока давление смеси не достигает $3 - 4$ мм ртутного столба. Если давление смеси превысит эту величину, внезапно наступает весьма быстрая реакция, сопровождающаяся выделением света; однако, дальнейшим повышением давления до некоторого верхнего предела пламя можно потушить самой горючей смесью. Здесь, как и в случае кислорода и фосфора, имеется некоторый верхний предел давления смеси, выше которого реакция становится невозможной.

При температуре ниже 500° для $\text{CO} + \text{O}_2$ и 400° для $\text{H}_2 + \text{O}_2$ воспламенение невозможно ни при каких давлениях

смеси, так как при этих температурах верхний предел (убывающий при понижении T) и нижний (возрастающий при понижении T) перекрывают друг друга. Достаточно, однако, прибавить тысячные доли процента NO , чтобы понизить эту минимальную температуру воспламенения на сотню градусов и больше.¹

Все перечисленные факты, а также и ряд других им подобных, значительно подрывают общность теории Аррениуса.

К счастью небольшое и вполне естественное расширение этой теории способно если не вполне разъяснить все эти отступления, то дать правильные пути к их объяснению. Согласно теории Аррениуса, активные молекулы появляются как результат воздействия на нормальные молекулы тех редких, но всегда существующих в газе молекул, которые обладают исключительно большими скоростями, далеко превышающими среднюю скорость теплового движения. Не надо забывать, однако, что каждый акт химической реакции всегда связан с выделением значительного количества энергии. Спустя некоторое время эта энергия, в результате соударений молекул, более или менее распределится между всеми молекулами газа, — пойдет на общее разогревание его. Однако в первый момент после элементарного акта реакции эта энергия сосредоточена в нескольких молекулах продуктов данной элементарной реакции.

Насколько велика может быть энергия таких частиц, легко убедиться из простого подсчета, результат которого такой: энергия каждой молекулы продуктов тотчас после элементарного акта реакции соответствует средней кинетической энергии частиц газа при температуре порядка десятка тысяч градусов.

Немудрено, поэтому, что такие богатые энергией частицы, ударяясь о нормальные молекулы, активируют их и делают способными к реакции. Эти последние, прореагировав

¹ Эти факты со смесями CO , O_2 и $\text{H}_2 + \text{O}_2$ были в самое последнее время получены Гиншельвудом в Оксфорде и нами — в ленинградском Физико-техническом ин-те, независимо друг от друга.

вновь, создают за счет энергии реакции новые активные частицы, и т. д.¹

Итак, каждая первично созданная тепловым движением активная молекула не исчезает после реакции, но возрождается вновь и вновь, создавая длинную цепь дальнейших реакций.

Как известно из некоторых фотохимических данных, число таких последующих реакций (длина цепи) достигает сотен тысяч элементарных реакций.

Такого рода цепной характер реакции позволяет объяснить все те явления, которые не укладывались в рамки старой теории. Вещества, способствующие зарождению цепей, облегчающие появление первых звеньев, действуют как положительные катализаторы, вещества, обрывающие цепи, — как отрицательные. Громадная длина цепей и является причиной того, что ничтожные количества катализаторов вызывают громадный эффект в смысле изменения скоростей реакции. Наконец, как можно показать, в некоторых условиях цепи делаются бесконечными, и в этом кроется объяснение критических значений давления и температуры процессов горения. В дальнейшем мы сосредоточим наше внимание именно на этих цепных реакциях.

Понятие о цепных реакциях впервые с полной отчетливостью было формулировано в результате изучения фотохимических реакций. Как известно, в 1905 г. Эйнштейн применил к фотохимии созданную им и Планком теорию квантов света.

Согласно этой теории свет может поглощаться атомами и молекулами лишь определенными пропорциями, энергия которых равна $h\nu$, где h постоянная Планка, равная $6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек., а ν — частота поглощенного света. Этот вывод теории квантов был проверен экспериментально и в настоящее время стал общеизвестным фактом.

¹ В некоторых случаях, например, при реакции $H_2 + Cl_2$, цепь развивается несколько иначе (см. стр. 197 и след.).

В фотохимических реакциях, где поглощение световой энергии вызывает химическое превращение, естественно предполагать, что реагируют именно те молекулы, которые поглотили квант света.

В таком случае число прореагировавших молекул будет равно числу поглощенных квантов света. Если Q общая энергия, поглощенная светочувствительной средой, то число поглощенных квантов, а следовательно и число прореагировавших молекул будет равно $\frac{Q}{h\nu}$. В этом заключается закон Эйнштейна.

При экспериментальной проверке закона Эйнштейна выяснилось, что он оправдывается лишь в очень немногих случаях. Однако, не оправдывается он не потому, что неверен, а вследствие того, что получающиеся при первичной реакции продукты сами вступают в дальнейшие реакции. Характер этих отклонений аналогичен отклонениям от закона Фарадея вследствие вторичных реакций на электродах.

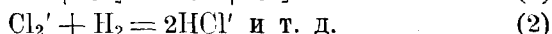
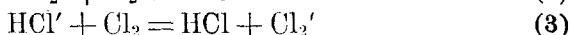
В некоторых случаях эти вторичные реакции легко было учесть, и тогда получалось полное согласие теории с опытом. Например, в случае фотохимического распада HJ рядом исследователей экспериментально было найдено, что отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов света $n = 2$.

Так как конечные продукты распада HJ суть H_2 и J_2 , то поглотившая свет возбужденная молекула HJ' , чтобы распасться на H_2 и J_2 , должна прореагировать с другой невозбужденной молекулой HJ . Отсюда — каждый поглощенный квант должен вызывать распад двух молекул. В дальнейшем величину n , равную числу прореагировавших молекул, приходящихся на один поглощенный квант света, будем называть квантовым выходом фотохимической реакции.

При изучении различных фотохимических реакций было обнаружено, что квантовый выход для некоторых из них необычайно велик и достигает миллионов молекул на квант. Классическим примером такого рода реакции является

фотохимическое соединение хлора с водородом, для которого Боденштейн нашел, что $n = 10^6$. Боденштейн и Нернст дали два различных механизма, объясняющих причину столь большого квантового выхода этой реакции. Общим в обоих этих механизмах является понятие о цепном характере реакции: молекула Cl_2 , поглощающая свет, вступает в реакцию, в результате которой появляется новая молекула Cl_2' ; при реакции этой второй создается третья и т. д. Первая молекула активируется светом; а в последующих звеньях эта энергия не растрчивается напрасно, а вместе с теплотой реакции является источником дальнейшей активации.

Схема цепной реакции, предложенная Боденштейном, следующая:



Хлор, поглощая свет, переходит в возбужденное состояние, характеризующееся повышением энергетического уровня электрона (1). Такого рода активная молекула Cl_2' может реагировать с H_2 , причем образуются две молекулы HCl' .

Последние обладают запасом энергии, равным сумме энергии возбуждения Cl_2' и теплоты реакции соединения $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, поэтому мы отмечаем их штрихом (2). Сталкиваясь с молекулой Cl_2 , возбужденная молекула HCl' передает ей свою энергию, образуя возбужденную и, следовательно, готовую к реакции молекулу (3). Далее процесс повторяется очень большое число раз, пока возбужденная молекула Cl_2' и HCl' , вследствие ли реакции с какой-либо случайно находящейся молекулой примеси или вследствие какой-либо иной причины, не растратит бесполезно свою энергию и тем оборвет цепь.

Нернст дает иной механизм цепи:





Схема цепи ясна без пояснений. Реакции типа (2) и (3) могут происходить при каждом или не при каждом столкновении, если они экзотермичны. Зная энергию реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ и энергию диссоциации H_2 и Cl_2 на атомы, нетрудно подсчитать энергетический баланс реакций (2) и (3). Оказывается, что при второй реакции энергия не выделяется и не поглощается, при третьей же выделяется 45 больших калорий. Таким образом реакции (2) и (3) действительно могут происходить при каждом столкновении.

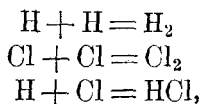
Распад молекулы Cl_2 на атомы при поглощении света был доказан учеником Франка, Куном. Таким образом опыт целиком подтверждает схему Нернста, и повидимому именно она, а не схема Боденштейна справедлива для фотохимической реакции образования HCl .

Приведенные данные сами по себе достаточно убедительно доказывают существование цепей в химических реакциях, тем не менее мы позволим себе привести еще одно блестящее прямое доказательство этого, данное Вейгертом и Келлерманом. Эти исследователи освещали смесь $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ светом искры. Вспышка имела длительность порядка десяти и сотысячных долей секунды. Они обнаружили, что реакция не ограничивается временем освещения, но продолжает идти и после него в течение 0,01 секунды. Обнаружено это было следующим путем. Всем хорошо известно, что когда газ неравномерно нагрет, то, вследствие разности показателей преломления горячего и холодного газа, можно видеть горячие струи. В специальной оптической установке можно обнаружить и сфотографировать эти струи при ничтожно малых неоднородностях в нагревании газа. Вейгерт и Келлерман фотографировали смесь H_2 и Cl_2 в слабом фотохимически ничтожно действующем свете, спустя различное время после освещения газа искрой. При этом обнаружилось, что струи фактически отсутствуют на снимках, произве-

денных спустя $\frac{1}{400}$ сек после освещения. Через большие промежутки времени струи появляются; они достигают максимума через $\frac{1}{100}$ сек. Это означает, что нагревание газа, а значит и количество выделившегося тепла, в момент освещения ничтожно. Так как тепло выделяется вследствие реакции, то, следовательно, и количество прореагировавших молекул в тот же промежуток времени мало. Главное количество тепла выделяется после освещения в течение $\frac{1}{100}$ сек, а затем прекращается. Следовательно и реакция продолжает развиваться, после того как искра потухла, еще в течение $\frac{1}{100}$ сек. Единственным объяснением этого факта может служить представление о цепях, согласно которому свет только начинает реакцию, продолжаться же некоторое время она может сама.

Итак, и теоретически и экспериментально был установлен цепной характер некоторых реакций. Непонятным теперь является не факт развития цепей, а механизм их обрыва, механизм, не позволяющий цепи развиваться бесконечно, пока весь материал не исчерпается вследствие реакции.

Вопрос об обрыве цепей пока мало выяснен. Мыслимы три механизма уничтожения активных центров в случае реакции $H_2 + Cl_2$: 1) рекомбинация двух атомов водорода или хлора в молекулы, происходящая в объеме газа



2) реакция между атомами H или Cl и молекулами ничтожных следов примесей, всегда имеющих в газах; 3) адсорбция атомов H и Cl стенкой сосуда, на которой они затем рекомбинируют.

Рекомбинация двух атомов водорода в объеме, как известно из прошлых опытов Бонгефера, без одновременного столкновения с третьей частицей, очень мало веро-

ятна. Для атомов хлора это прямое соединение согласно опытам Кондратьева и Лейпунского также очень маловероятно. Однако если даже допустить, что обрыв цепи определялся рекомбинацией атомов H и Cl, то легко показать, что скорость реакции была бы пропорциональна $\sqrt{J}$ (где J интенсивность света, падающего на смесь $H_2 + Cl_2$), а не первой степени J , как это наблюдается на опыте. Итак, первое предположение о рекомбинации атомов в объеме мы должны отбросить. Переходим к анализу второго предположения.

Пусть парциальное давление некоторой примеси X будет $[X]$, причем каждое столкновение атомов H с X ведет к исчезновению цепи в связи с реакцией $H + X = HX$, а каждое столкновение H с Cl_2 ведет к продолжению цепи. В таком случае вероятность обрыва будет определяться суммой вероятностей атому H столкнуться с X, а не с Cl_2 и соответственно атому Cl столкнуться с X, а не с H_2 , т. е. $\beta = \frac{[X]}{[H_2]} + \frac{[X]}{[Cl_2]}$. Если средняя длина цепи (среднее число элементарных реакций в цепи от ее зарождения до обрыва) будет $= \nu$, то мы получаем очевидное равенство $\beta \nu = 1$ или $\nu = \frac{1}{\beta} = \frac{[H_2] [Cl_2]}{[X] \{ [H_2] + [Cl_2] \}}$, а скорость реакции $w = n_0 \nu = \frac{n_0}{\beta} = \frac{kJ[Cl_2]}{\beta}$ где n_0 есть число создаваемых светом за единицу времени атомов Cl (начальных звеньев цепи). Величина n_0 очевидно пропорциональна числу квантов света, поглощенных хлором, т. е. будет пропорциональна $J[Cl_2]$, где J интенсивность падающего света.

В этом выводе мы предполагали, что каждое столкновение $Cl + H_2$, $Cl + X$, $H + Cl_2$ и $H + X$ ведет к реакции и что диаметры всех молекул одинаковы. Если таких предположений не вводить, то мы получим более общую формулу типа

$$w = \frac{kJ[Cl_2]^2 [H_2]}{[X] \{ \mu_2[H_2] + \mu_2[Cl_2] \}}$$

Именно такого типа формула была получена Тоном экспериментально.

Наиболее замечательно, что в этой формуле скорость

реакции w обратно пропорциональна количеству примеси $[X]$ и является, следовательно необычайно чувствительной к малейшим следам ее. Для реакции $H_2 + Cl_2$ такой примесью, обрывающей цепи, является примесь кислорода. При количестве примеси 0,01% $\nu = 10^5$, при 0,1 $\nu = 10^4$, при 1% $\nu = 10^3$. Изменение в количестве кислорода от 0,1% до 1% меняет в 100 раз скорость реакции. Такой на первый взгляд парадоксальный результат, как мы легко видим, разъясняется с точки зрения цепной теории.

Если $[X] = 0$, то ν должно было бы равняться ∞ . Однако это не так; наряду с разобранным нами механизмом тушения существует еще третий, связанный с адсорбцией атомов H и Cl стенкой. Переходим к этому третьему типу обрыва цепей.

Попытаемся определить, какое число элементарных реакций ν происходит за все время развития цепи, пока она не оборвется на стенке (вспомним, что ν называется длиной цепи).

Путь развития цепи в газе совершенно аналогичен пути диффузии какой-либо молекулы, с той лишь разницей, что при развитии цепи диффундирующей частицей являются по очереди то атом водорода, то хлора, как это изображено на рисунке 1, где пунктиром изображены пути H, а сплошной линией пути Cl. Чтобы определить длину цепи ν , нам нужно очевидно найти общее число n столкновений, претерпеваемых нашей диффундирующей частицей, и вычесть из него число столкновений, бесполезных для реакции. Общее число столкновений очевидно складывается из столкновений $H + H_2$, $H + Cl_2$, $Cl + H_2$, $Cl + Cl_2$ (столкновения $H + H$ и $Cl + Cl$ в рассмотрение не вводим вследствие незначительного числа их). Столкновения $H + H_2$ и $Cl + Cl_2$ в смысле реакции бесполезны; число элементарных реакций в цепи (равное ν) равно числу столкновений $H + Cl_2$ и $Cl + H_2$.

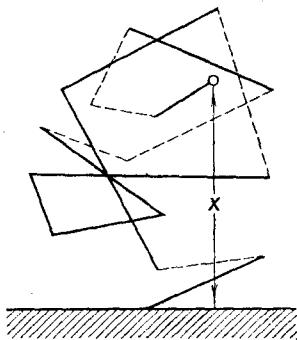


Рис. 1

Числа n и ν для цепей, зародившихся на расстоянии x от стенки сосуда, будут, вообще говоря, весьма различны в зависимости от случайного распределения длин свободных путей. Однако в среднем будем иметь определенное значение, равное

$$n = \frac{3}{4} \pi x^2 \left(\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \frac{1}{\lambda_i} \right)^3,$$

где $\sum_{i=1}^4 \frac{1}{\lambda_i}$ есть сумма обратных длин свободных путей атомов Н в среде Н₂ и в среде Cl₂ и атомов Cl в среде Н₂ и Cl₂ при данном давлении. Полагая для простоты все эти четыре значения равными друг другу, получаем:

$$n = \frac{3}{4} \frac{\pi x^2}{\lambda^2}.$$

Простой подсчет позволяет оценить, какая часть из этих столкновений падает на эффективные для реакции столкновения Cl + Н₂ и Н + Cl₂. Окончательно получаем:

$$\nu = \frac{6 \pi x^2}{4 \lambda_0^2} [\text{H}_2] [\text{Cl}_2].$$

Здесь λ_0 обозначает длину свободного пути при давлении в 1 мм ртутного столба, а [Н₂] и [Cl₂] парциальные давления, выраженные в мм ртутного столба.

Когда освещается весь сосуд с газом, цепи зарождаются на самых разнообразных расстояниях x от стенок. Однако, среднее значение x будет того же порядка, что и размеры сосуда. Для цилиндрического сосуда можно считать что $x = \frac{r}{2}$, где r радиус сосуда. Тогда

$$\nu = \frac{3}{8} \frac{\pi r^2}{\lambda_0^2} [\text{H}_2] [\text{Cl}_2],$$

а скорость реакции

$$w = \nu J_{abs} = k \nu J [\text{Cl}_2] = \frac{3}{8} \pi X \frac{r^2}{\lambda_0^2} [\text{H}_2] [\text{Cl}_2]^3.$$

Правильность этой формулы была подтверждена в Н₂ + Cl₂ Трифоновым прямым путем и несколько позднее и косвенным путем — Боденштейном и Вагнером для реакции фотохимического образования фосгена.

Прежде всего Трифонов доказал, что при некоторых условиях v действительно пропорционально квадрату радиуса сосуда. Для этого он пропускал узкий пучок солнечного света вдоль оси сначала одной широкой, а потом другой более узкой цилиндрической трубки и измерил количество образованного HCl ; пучок света был очень узкий и нигде не касался стенок трубки; самые трубки были одинаковой длины (около 1 м). Таким образом можно было быть уверенным, что количество поглощенного света $[J_{abs}]$ было одинаково в обеих трубках. Тем не менее скорость реакции

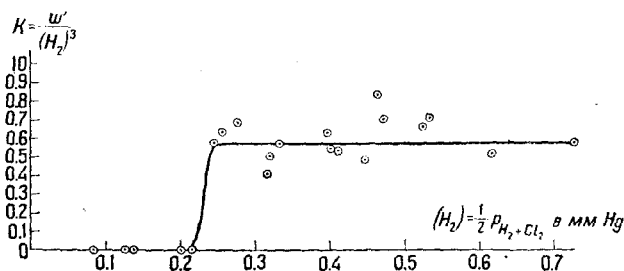


Рис. 2

была различна и удовлетворяла с большой точностью теоретическому соотношению

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{r_2^2}{r_1^2}.$$

Другой вывод теории, а именно пропорциональность w произведению $[\text{H}_2] [\text{Cl}_2]^3$, был проверен Трифоновым так. Он брал эквимолекулярную смесь, где $[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = \frac{p}{2}$ (p давление смеси). В этом случае $w = Cp^3$, где C есть некоторая постоянная при данном J . На рис. 2 приведен его результат. По оси ординат отложено w , а по оси абсцис p , мы видим, что при давлении $p > 0,4$ мм теория в пределах ошибок опыта оправдывается. При давлении $p < 0,4$ мм получается поразительный результат: несмотря на освещение, реакция прекращается вовсе. Это явление не вполне ясно и требует детальной проверки. К его анализу мы перейдем в конце статьи.

Таким образом теория обрыва цепей на стенках подтверждается.

Необходимо отметить, однако, что этот механизм обрыва цепей играет существенную роль лишь при сравнительно низких давлениях (10—20 мм Hg и ниже), когда время, необходимое для диффузии цепи до стенки, не велико. При больших давлениях, это время настолько велико, что еще до того, как цепь дойдет до стенки, она успеет оборваться вследствие реакции с примесями.

Фотохимическая реакция соединения $H_2 + Cl_2$ не является единственным примером цепной реакции. В газах мы знаем еще несколько случаев реакций с большим квантовым выходом, так, например, образование фосгена из CO и Cl_2 , где $\eta = 10^3$. Наибольшее количество реакций этого рода наблюдается в жидкостях. Сюда относятся реакции иода и брома с $C_2O_4K_2$, реакции окисления различных альдегидов, раствора сернисто-кислого натра и многие другие. Квантовый выход в этих случаях измеряется тысячами и десятками тысяч молекул на квант.

Таким образом можно с уверенностью считать, что многие фотохимические реакции имеют цепной характер.

Посмотрим теперь, имеют ли цепной характер и некоторые термические реакции. Мы полагаем, что в настоящее время у нас имеется ряд данных, которые могут служить подтверждением существования весьма большого класса термических цепных реакций. В качестве таких данных служат три цикла работ, появившихся почти одновременно на протяжении последних двух-трех лет (1927—1928 г.).

1. Работы Бэ к ш т р е м а (Bäckström) по окислению альдегидов, $Na_2S_2O_3$ и т. д., сделанные в лаборатории Тэй л о р а в Принстоне и в Нобелевском институте.

2. Работы Г и н ш е л ь в у д а о реакции соединения $H_2 + O_2$ вблизи температуры взрыва.

3. Работы по изучению условий зажигания паров серы и фосфора, а также по определению температур зажигания различных газовых взрывчатых смесей, сделанных в Лаборатории электронной химии в Ленинграде.

4. Неопубликованные работы Рогинского (ГФТИ) о термическом разложении нитроглицерина.

Начнем с первого. Христиансен высказал мысль, что явления отрицательного гомогенного катализа имеют место в тех случаях, когда реакция носит цепной характер.

Отрицательно-каталитическое действие примешанных молекул он объяснял обрывом цепи, вследствие реакции промежуточных продуктов с катализатором (аналогично влиянию O_2 на реакцию $H_2 + Cl_2$).

Бэкштрём изучал влияние различных отрицательных катализаторов (α и β нафтоль, алкоголь и т. д.) на реакции окисления различных альдегидов и сернистокислого натра. Реакции эти могут быть возбуждены как нагреванием, так и светом. Специальными опытами он установил, что квантовый выход в случае возбуждения этих реакций светом достигает десятков тысяч молекул на квант. Следовательно эти фотохимические реакции являются цепными. Далее он доказал, что всякий отрицательный катализатор, задерживающий фотохимическую реакцию, задерживает и реакцию тепловую (в темноте). Более того, в большинстве случаев относительное замедление фотохимической реакции равно относительному замедлению тепловой. Единственным объяснением этого параллелизма может служить предположение, что как фотохимическая, так и тепловая реакции — цепные. Причем цепи той и другой реакции одни и те же, только природа образования начальных центров разная. В первом случае они образуются при поглощении света, во втором — под действием тепловых толчков молекул.

Насколько точно выполняется закон пропорционального действия отрицательного катализатора на тепловую и фотохимическую реакцию, можно видеть из следующей таблицы скоростей окисления раствора:

Название катализаторов:	C	w_m	w_ϕ	w_m/w_ϕ
Нет катализатора	0	—	2,8	—
Маннит	0,002	1,35	0,83	1,6
"	0,01	0,56	0,37	1,5
"	0,04	0,20	0,136	1,5
Метилловый спирт	0,2	0,53	0,37	1,4
Этиловый спирт	0,2	0,28	0,205	1,4

Здесь C — концентрация катализатора в молях на моль сернисто-кислого натрия, а w_m и w_ϕ скорости реакций тепловой и фотохимической.

В качестве другого примера приведем окисление энантоальдегида:

КАТАЛИЗАТОР	C	w_m	w_ϕ	w_m/w_ϕ
α -нафтол	0,0001	0,013	0,017	0,8
„	0,00004	0,03	0,036	0,8
„	0,000025	0,12	0,112	1,1
β -нафтол	0,0001	0,05	0,046	1,1
„	0,000025	0,2	0,16	1,3

Скорость фотохимической и тепловой реакции окисления в присутствии различных алкоголей, как отрицательных катализаторов, очень точно выражается формулами:

$$w_m = \frac{k_1}{k C + k_2}$$

$$w_\phi = k_3 \quad w_m = \frac{k_3 k_1}{k C + k_2},$$

где k , k_1 , k_2 , k_3 постоянные при данной температуре величины, причем k_1 , k_2 и k_3 не зависят от рода катализатора, постоянная же k для разных алкоголей разная, а C концентрация алкоголя.

Как мы видели, скорость цепной реакции может быть выражена отношением числа n_0 первично образованных светом или тепловым движением активных молекул к вероятности β обрыва цепи на данном звене. В данном случае

$$\beta = k C + k_2 = \beta_1 + \beta_2,$$

т. е. вероятность обрыва цепи β можно трактовать как сумму двух вероятностей β_1 и β_2 , отвечающих двум возможным механизмам обрыва цепи. β_2 не зависит от отрицательного катализатора, она очевидно определяет обрыв цепей в чистом веществе и соответствует какому-то неизвестному механизму обрыва. (Для реакции $H_2 + Cl_2$ эта величина определяется адсорбцией и H и Cl стенкой.)

Величина β_1 пропорциональна концентрации алкоголя и, следовательно, определяет вероятность обрыва цепи вследствие какого-то взаимодействия между активными молеку-

лами и молекулами примеси, ведущего к потере активации. В случае $H_2 + Cl_2$ примесь O_2 обрывала цепь вследствие реакции атомов H и Cl с O_2 . Бэкштрем обратил внимание, что отрицательными катализаторами для реакции окисления $Na_2S_2O_3$ являются вещества, сами легко окисляющиеся. Отсюда естественно предположить, что обрыв цепи связан с индуцированным окислением алкоголя.

Бэкштрему действительно удалось обнаружить непосредственными опытами продукты окисления отрицательного катализатора и даже количественно измерить скорость этой реакции, хотя она и ничтожно мала по сравнению со скоростью окисления самого сернисто-кислого натра.

С этой точки зрения, всякий раз, когда цепь окисления обрывается на алкоголе, происходит окисление одной молекулы алкоголя. Если общее число цепей, ежесекундно возникающих, а следовательно и ежесекундно обрывающихся, есть n_0 , то число тех из них, которые обрываются на алкоголе, будет

$$\frac{n_0 \beta_1}{\beta_1 + \beta_2} = n_0 \frac{kC}{kC + k_2}.$$

Эта величина будет очевидно равна скорости индуцированной реакции окисления алкоголя

$$w_n = n_0 \frac{kC}{kC + k_2},$$

так как скорость окисления Na_2SO_3

$$w_m = \frac{k_1}{kC + k_2}, \text{ то } w_n = \frac{n_0 kC}{k_1} w_m = a C w_m,$$

т. е. скорость индуцированной реакции окисления алкоголя пропорциональна скорости окисления Na_2SO_3 и концентрации алкоголя.

Измерив w_m , можно построить кривую зависимости Cw_m (величины, пропорциональной w_n) от C . С другой стороны, Бэкштрему удалось измерить w_n непосредственно. На рис. 3 приведены две, полученные таким образом, кривые; как видно, они очень хорошо соответствуют друг другу.

Рассмотрим случай больших концентраций примеси, когда $k_2 \ll kC$, т. е. практически все цепи обрываются на

алкоголе. В этом случае, если за единицу времени возникает n_0 цепей окисления Na_2SO_3 , то за то же время должно быть окислено n_0 молекул алкоголя, т. е. $w_n = n_0$. Если γ длина цепи, то число прореагировавших молекул Na_2SO_3 в единицу времени будет $n_0\gamma$, т. е. скорость реакции

$$w_m = n_0\gamma.$$

Отсюда

$$\frac{w_m}{w_n} = \gamma.$$

Таким образом, определяя w_m и w_n для больших концентраций отрицательного катализатора, можно найти длину цепи γ .

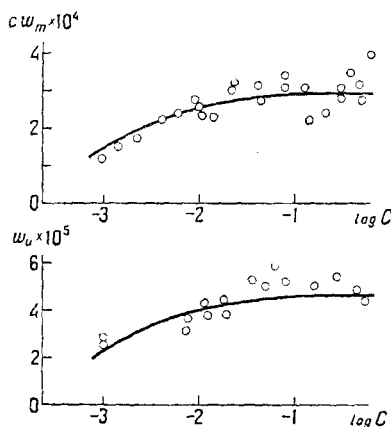


Рис. 3

Как показал Бэкштрем, величина γ , полученная указанным путем для тепловой реакции, и полученная из квантового выхода для фотохимической реакции прекрасно совпадают. Это доказывает: 1) правильность теоретического предположения о механизме действия отрицательного катализатора и 2) что цепи фотохимической и тепловой реакций одинаковы. Различие между этими реакциями заключается

только в способе создания начальных звеньев цепи.

Гиншельвуд в работе о соединении $\text{H}_2 + \text{O}_2$ при температурах, близких к взрыву, дал непосредственное доказательство существования термических цепных реакций. Оказалось, что эта реакция, будучи типично гетерогенной при малых температурах, делается цепной и гомогенной вблизи температур взрыва ($500 - 600^\circ \text{C}$).

При низких температурах скорость реакции в сосуде, заполненном осколками кварца, больше чем в пустом, как и следует ожидать для гетерогенной реакции. При высоких температурах, наоборот, реакция в пустом сосуде идет много

быстрее, очевидно вследствие того, что цепи обрываются на стенке, и чем уже пространство между стенками, тем короче цепь, а следовательно меньше скорость реакции. Еще более наглядно это демонстрируется опытами с примесями инертных газов (аргон, гелий, азот). Чем больше разбавлена реагирующая смесь инертным газом, тем более затруднена диффузия цепи к стенке, тем большее число звеньев цепи, тем больше скорость реакции. Обобщая формулу для длины цепи (стр. 202) на случай, когда к смеси прибавлен инертный газ, я получил следующую зависимость длины цепи ν от давления инертного газа $[y]$

$$\nu = \frac{6\pi x^2}{4\lambda^2} [H_2] [O_2] \left(1 + \frac{[y]}{[H_2] + [O_2]}\right) \quad (1)$$

При выводе этой формулы предполагается, что длины свободных путей всех молекул одинаковы. Если учесть разницу в длинах путей и воспользоваться для цепной реакции схемой Маршала $H_2 = H + H$; $H + O_2 = HO_2$; $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ и т. д., то можно получить более точную формулу.

Полагая скорость реакции в чистой смеси

$$w_0 = n_0 \nu_0$$

а при наличии инертного газа $w = n_0 \nu$ имеем

$$\frac{w}{w_0} = \frac{\nu}{\nu_0}.$$

Вычислив ν и ν_0 , я мог получить теоретически $\frac{w}{w_0}$. Сравним эти числа с данными Гиншельвуда:

Примесь азота:			Примесь гелия:		
N ₂	w _{N₂} / w ₀		He	w _{He} / w ₀	
	выч.	набл.		выч.	набл.
100 мм.	2	2,23			
200 " .	3	3,64			
300 " .	4	4,61	300 мм .	1,43	
500 " .	6,1	10,4	500 " .	2,35	1,75
					3,29

Следует отметить, что расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями не случайно, а объясняется тем, что формула для ν (стр. 202) лишь приблизительно верна.

Переходим к данным Рогинского о термическом разложении нитроглицерина. Реакция эта была выбрана потому, что по нашим опытам с взрывчатыми газовыми смесями, разложение взрывчатых веществ обычно связано с наличием длинных цепей реакции. В этой работе выяснилось, что разложение нитроглицерина идет вполне закономерно, со скоростью, пропорциональной количеству еще не разложенного нитроглицерина, следовательно реакция эта не является автокаталитической. Энергия активации ее оказалась необычайно большой $E = 54\,000$ кал. Такая большая величина активации обычно связана с необычайно малой реакционной способностью вещества.

Однако нитроглицерин уже при температуре 170° разлагается весьма быстро, что может быть объяснено лишь наличием необычайно длинных цепей. Действительно, согласно теории мономолекулярных реакций Полани, скорость реакции

$w = Cne^{-\frac{E}{kT}}$, где C для всех веществ должен иметь порядок величин 10^{14} , а n число молекул, подвергшихся разложению. Эта формула верна лишь в том случае, когда цепей нет. Когда цепи есть, то формула эта дает правильное выражение лишь для количества ежесекундно появляющихся первичных звеньев цепи, т. е. для величины n_0 .

Если длина цепи ν , то истинная скорость реакции будет равна $w = \nu n = \nu Cne^{-\frac{E}{kT}}$. Если на основании этой формулы подсчитать ν , то оно будет для нитроглицерина $= 10^8$.

Перейдем теперь к анализу результатов, полученных в Лаборатории электронной химии по окислению паров фосфора. Если в сосуд, содержащий фосфор и хорошо эвакуированный, впустить медленным потоком кислород, то свечение появляется не сразу, а спустя некоторое время, т. е. так, как если бы для зажигания необходимо было некоторое минимальное давление кислорода; кроме того, если

давление кислорода превысит некоторое определенное значение, которое мы будем называть максимальным, то горение фосфора опять-таки прекращается. Оба эти явления, как минимального, так и максимального предела давления кислорода при окислении фосфора, были отмечены рядом авторов уже много лет тому назад. Однако подробного изучения этих явлений не было до последнего времени, и только в течение последних двух лет они были изучены в Лаборатории электронной химии.

Следует отметить, что явления эти не представляют собой каких-то исключительных особенностей реакции окисления фосфора, но являются значительно более общими.

Тот же факт минимального и максимального давления был установлен в Англии для горения паров мышьяка и в Лаборатории электронной химии для горения паров серы в кислороде.

Полученные в Лаборатории электронной химии данные сводятся к следующему. Если в сосуд с фосфором ввести кислород при давлении, меньшем минимального $p_{\min}$, то реакция практически не идет вовсе. Достаточно, однако, уменьшить объем реакционного сосуда с помощью груши, наполненной ртутью, и тем повысить давление p , сделав его больше, $p_{\min}$, чтобы пары фосфора загорелись и реакция пошла. Горение продолжается до тех пор, пока кислород не прореагирует настолько, что его давление уменьшится до величины $p_{\min}$, после чего горение прекращается.

Если в сосуд с фосфором впускать кислород через капилляр, то пока $p < p_{\min}$, давление в сосуде повышается пропорционально времени, со скоростью, отвечающей скорости поступления кислорода. Когда p достигает значения $p_{\min}$ — происходит вспышка, и дальнейший рост давления прекращается — весь вытекающий кислород выгорает, образуя P_2O_5 . Ход явления можно проследить на рис. 4 (стрелкой отмечен момент вспышки). Если охладить часть сосуда, заключающего фосфор и кислород, при давлении меньшем $p_{\min}$, до температуры жидкого воздуха, то, как и следовало ожидать, давление в сосуде не меняется. Если бы давление в сосуде обуславливалось не кислородом, а каким-либо пер-

вичным продуктом окисления фосфора, напр. P_2O_5 , то при охлаждении весь газ должен был бы сконденсироваться, чего не наблюдалось.

Такого рода опытами было окончательно установлено, что действительно, при давлениях меньших некоторого $p_{\min}$, кислород не реагирует с фосфором.

Это минимальное давление с точностью до 10—15% не зависит от температуры при данном давлении паров фос-

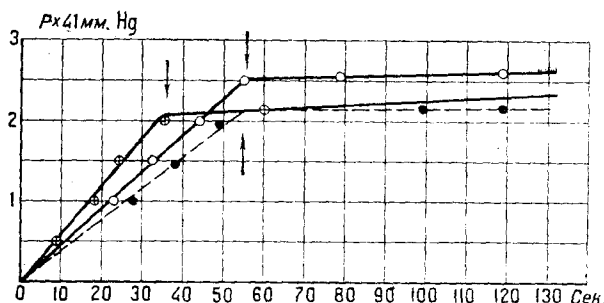


Рис. 4

фора. С повышением давления паров фосфора минимальное давление кислорода уменьшается по закону

$$p_{\min} = \frac{\text{const}}{p_{\text{P}}},$$

здесь — p_{P} , давление паров фосфора. При данном давлении p_{P} , критическое давление очень сильно зависит от размеров реакционного сосуда, убывая от значения $1,7 \cdot 10^{-1}$ мм ртутного столба при диаметре $d = 0,46$ см до $6 \cdot 10^{-4}$ при диаметре 18 см. Закон изменения p от d выражается одной из следующих формул:

$$p_1 = \frac{B}{d^2} \quad (2)$$

или

$$p_1 = \frac{B}{d^{3/2}}. \quad (2')$$

Какая именно справедлива, сказать трудно.

Если в сосуд с фосфором ввести какой-либо инертный газ, напр. аргон, то минимальное давление кислорода умень-

шается,¹ причем это уменьшение тем более значительно, чем больше давление инертного газа. Связь между $p_{\min}$ и давлением аргона (А) выражается экспериментальной формулой

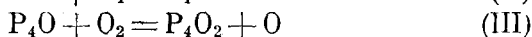
$$p_1 \left(1 + \frac{[A]}{p_1 + [P_4]} \right) = \text{const.} \quad (3)$$

К этому сводятся главные из полученных результатов.

Из двух возможных зависимостей (2) и (2'), приняв за правильную зависимость (2), мы можем объединить весь полученный материал одной формулой

$$p_1 [P_4] \left(1 + \frac{[A]}{p_1 + [P_4]} \right) d^2 = \text{const} = c. \quad (4)$$

Обратимся к истолкованию полученных результатов. Прежде всего нужно понять, почему вообще при некоторых условиях пары фосфора не реагируют с кислородом. Естественно предположить, что это происходит вследствие очень большой энергии активации, которую требует эта реакция. Предположим, что для начального акта реакции кислород должен быть расщеплен на атомы и реакция развивается по схеме:



и т. д., пока атом О не адсорбируется стенкой. Обозначив через n_0 число атомов кислорода, образующихся самопроизвольно вследствие теплового движения, мы получим для скорости реакции, согласно формуле стр. 202, выражение $w = n_0 v = \frac{6\pi a^2}{4\lambda_0} [O_2] [P_4] n_0$. Так как теплота диссоциации O_2 очень велика (160 000), число n_0 будет столь мало, что скорость реакции практически равна нулю.

Произведем теперь учет вторичной активации.

Молекула P_4O_2 , окисляясь дальше до P_4O_{10} , выделяет энергию, которая может способствовать расщеплению новых

¹ Давление измерялось манометром Мак Лода, который не показывает упругости насыщенных паров. Поэтому конденсация паров фосфора не отмечается манометром.

атомов. Пусть наибольшая порция энергии Q выделяется при реакции $P_4O_{2n} + O_2 = (P_4O_{2n+2})$ сосредоточивается в виде избыточной энергии молекулы (P_4O_{2n+2}) . При столкновении ее с молекулой O_2 происходит диссоциация O_2 на атомы и, следовательно, появление новых цепей. Это свойство цепи разветвляться и является причиной наличия минимального давления воспламенения паров фосфора. Если вероятность такого разветвления цепи или, что то же, вероятность реакции $(P_4O_{2n+2}) + O_2 = P_4O_{2n+2} + O + O$ равна c , то это уменьшает шансы обрыва цепи. Действительно, если вероятность обрыва основной цепи $\beta = \frac{1}{\nu}$ (где ν определяется формулой стр. 202), то возможность ее продолжения в результате боковых ответвлений уменьшает вероятность β обрыва цепи со всеми ее ответвлениями на величину c ; в этом случае $\beta = \frac{1}{\nu} - c$ и для скорости реакции w мы получаем выражение:

$$w = \frac{n_0}{\beta} = \frac{n_0}{\frac{1}{\nu} - c} = \frac{n_0 \nu}{1 - c\nu}. \quad (5)$$

Длина цепи растет с возрастанием давления кислорода $[O_2]$, поэтому, увеличивая $[O_2]$ при данной температуре, можно дойти до значения $c\nu = 1$. При этом знаменатель обратится в нуль, а скорость реакции в бесконечность. Это условие и есть условие зажигания фосфора, а давление $p_1 = [a]$, при котором это условие выполняется, есть критическое минимальное давление зажигания. При малом n_0 скорость реакции будет оставаться ничтожной вплоть до давлений, очень близких p_1 и затем, при очень малом изменении p_1 она быстро возрастает до бесконечности, как это изображено на рис. 5. Условие

$$c\nu = 1$$

позволяет определить теоретически зависимость минимального давления p_1 от размеров сосуда и давления инертного газа (А). Согласно формуле (1) (стр. 209), длина цепи окисления фосфора в этом случае

$$\nu = \frac{6\pi d^2}{64\lambda_0^2} [O_2] [P_4] \left\{ 1 + \frac{A}{[O_2] + [P_4]} \right\}.$$

Согласно условию (5) горение наступает при $cv = 1$ или при

$$d^2 [O_2], [P_4] \left\{ 1 + \frac{A}{[O_2] + [P_4]} \right\} = \text{Const},$$

таким образом мы вывели теоретическую формулу, целиком совпадающую с (4), которая была получена из опыта. Здесь $[O_2]$ есть минимальное давление зажигания кислорода при данном $[P_4]$.

Все полученные нами с фосфором результаты были подтверждены Гиншельвудом и Дальтоном на реакции окисления фосфина.

Остановимся теперь на следующем вопросе: согласно нашей теории, при условии $cv = 1$, скорость реакции равна бесконечности. Ме-

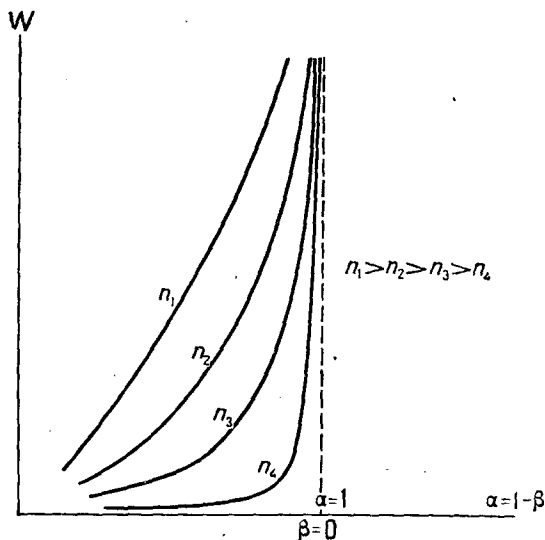


Рис. 5

жду тем, на самом деле, скорость горения фосфора хотя сравнительно велика, но далеко не равна ∞ . Нужно несколько минут, чтобы в парах фосфора сгорело количество кислорода, измеряемое несколькими мм давления. Дело здесь заключается в том, что формула

$$w = \frac{n_0}{\frac{1}{v} - e^{v/kt}}$$

даст действительные значения скорости лишь спустя бесконечное время после смешения газов. На самом деле скорость реакции постоянно увеличивается со временем, причем здесь следует различать три случая:

1) $\beta = \frac{1}{v} - c > 0$.

В этом случае скорость реакции увеличивается со временем по формуле $w(t) = \frac{n_0}{\beta} (1 - e^{-k\beta t})$, где k некоторая величина, определяющаяся давлением компонентов. График этой кривой изображен на рис. 6 (кривая а).

2) $\beta = 0$.

В этом случае $w(t) = kn_0 t$ (кривая б).

3) $\beta < 0$.

Тогда $w(t) = \frac{n_0}{(\beta)} (e^{k\beta t} - 1)$, где (β) абсолютное значение β (кривая с).

В этом случае при $t \rightarrow \infty$ также $w(t) \rightarrow \infty$, причем тем быстрее, чем больше (β) .

Чем меньше число начальных центров n_0 , тем медленнее возрастает скорость реакции. Так как в случае окисления фосфора n_0 , вероятно, очень мало, то нарастание скорости происходит достаточно медленно, и потому реакция протекает в условиях, когда t далеко от бесконечности.

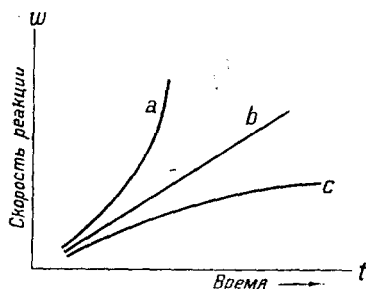


Рис. 6

Перейдем теперь к случаю, когда n_0 исключительно мало. Если бы n_0 было равно нулю, то реакция не могла бы идти вовсе даже при условии $sv = 1$.

Если n_0 очень мало, то нарастание скорости может протекать столь медленно, что потребовалось бы несколько часов, чтобы она достигла заметной величины. Если это время „индукции“ измеряется часами, т. е. нарастание числа начальных центров идет исключительно медленно, достаточно предположить существование в объеме ничтожного количества примеси, обрывающей цепи, чтобы ее отрицательного действия было достаточно для компенсации роста цепей. Поэтому периоды индукции порядка часов вряд ли имеют смысл и мы скорей должны допустить, что при очень малом числе начальных центров реакция горения не пойдет вовсе, несмотря на соблюдение условия. Однако, уменьшая β , т. е.

беря давление, превышающее критическое, мы ускоряем процесс роста скорости и можем получить зажигание. Другой мыслимый способ произвести зажигание заключается в создании искусственным путем начальных звеньев реакции в достаточном количестве. Если горение началось — оно будет продолжаться до тех пор, пока давление не упадет ниже критического, т. е. пока не сделается $sv = 1$.

Все эти явления, предсказанные теорией, были получены в Лаборатории электронной химии в действительности на реакции окисления паров серы.

До этих опытов считалось, что сера загорается в кислороде при 285° . При 200° реакция окисления серы была изучена Райдилом, причем оказалось, что скорость ее ничтожна и реакция идет только на поверхности серы. На самом же деле сера может зажегся при значительно более низкой температуре, только для нее, как и для фосфора, существует максимальное давление кислорода, выше которого реакция не идет вовсе. Это максимальное давление уменьшается по мере уменьшения давления паров серы. При давлении кислорода, равном атмосферному, для возможности горения необходимо давление паров серы, отвечающее 280° .

При температурах около 100° сера также может гореть, если давление кислорода меньше 60—90 мм. Отсутствие опытов при пониженном давлении кислорода, а также трудности, связанные с зажиганием (см. ниже), объясняют, почему никогда раньше не наблюдалось горение серы с видимым объемным свечением даже при температурах 50°C . При еще более низких температурах горение нельзя было заметить не из-за низкой температуры, а вследствие ничтожного давления паров серы при этих условиях.

Итак оказалось, что горение серы можно вызывать, как и горение фосфора, лишь при давлении кислорода, лежащем между некоторым минимальным и максимальным. Однако, в то время как фосфор в этих пределах давления кислорода загорается всегда самопроизвольно, зажигание серы при тех же условиях вызвать трудно, но, раз зажигание произошло, горение продолжается до тех пор, пока

давление кислорода не делается равным минимальному. После этого происходит потухание и полное прекращение реакции, как и для фосфора. Явление протекает так, как если бы n_0 для серы было чрезвычайно мало.

Суммировать результаты опыта можно было бы так: 1) самопроизвольное зажигание серы происходит (и то не всегда, вероятно вследствие колебания в чистоте препаратов) лишь в том случае, если давление кислорода во много раз превосходит минимальное, т. е. $p > p_{\min}$ (минимальное давление определялось из условий потухания и искусственного зажигания; величина его измеряется десятными долями мм, в то время как давление, при котором происходит самопроизвольное зажигание, измеряется сантиметрами); 2) в случае самопроизвольного зажигания вспышка происходит не сразу после смешения газов, а спустя некоторый промежуток времени, от 5 до 60 сек. (индукционный период); 3) если к кислороду, впускаемому в сосуд с серой, примешивать следы озона, получаемого безэлектродным разрядом, или пропустить одну вспышку безэлектродного разряда через смесь, то зажигание происходит всегда, если давление кислорода больше критического.¹

Как видно, все эти результаты являются прямым подтверждением теории. Опыты с зажиганием серы путем пропускания разряда или примешивания озона к кислороду позволяют думать, что и в данном случае начальными центрами являются атомы кислорода. Если это так, то почему же этих атомов О больше в случае реакции кислорода с фосфором, чем с серой? Прямого ответа на этот вопрос пока нет, но можно себе представить, что появление атомов О происходит при адсорбции или реакции O_2 с твердым фосфором и серой. В таком случае, если энергия адсорбции молекулы O_2 твердым фосфором больше чем серой, то по-

¹ Здесь мы получаем впервые теоретический подход к явлениям положительного гомогенного катализа (напр. действие ничтожных следов влаги). Действие этих катализаторов подобно роли озона в рассматриваемой реакции и заключается в создании начальных звеньев цепей, что ведет к чрезвычайному ускорению реакции.

нятно, почему в первом случае мы имеем большее число атомов О, чем во втором.

Переходя к явлениям максимального давления, мы должны, к сожалению, констатировать, что здесь причины менее ясны. Тем не менее цепная теория дает и здесь тот путь, по которому должна идти мысль исследователя. Величина β , как функция парциального давления кислорода, видимо имеет вид, изображенный на рис. 7, т. е. имеет минимум и в двух точках пересекает ось абсцисс. В этом случае скорость реакции w как функция давления кислорода выразится кривой рис. 8.

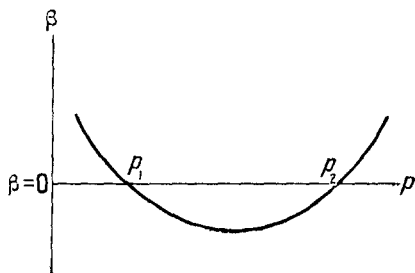


Рис. 7

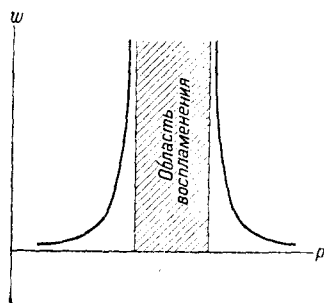


Рис. 8

Почему β при больших парциальных давлениях кислорода снова начинает возрастать, трудно сказать, однако, во всяком случае, это возможно. Действительно, предположим, например, что в кислороде имеется какая-то примесь, реагирующая с атомами О и тем обрывающая цепь. Концентрация этой примеси (X) будет пропорциональна концентрации кислорода $(X):(O_2)=\mu$, где μ вероятно очень мало. В таком случае вероятность обрыва цепи β должна быть увеличена на величину вероятности уничтожения О через реакцию с примесями, а не через реакцию с P_4 , т. е. на величину

$$\frac{[X]}{[P_4] + [X]} = \frac{\mu [O_2]}{[P_4] + \mu [O_2]}.$$

Таким образом, вместо выражения $\beta = \frac{1}{\gamma} - c$, мы получим

$$\beta = \frac{1}{\gamma} - c + \frac{\mu [O_2]}{[P_4] + \mu [O_2]} = \frac{1}{\gamma} - c + f.$$

При малых давлениях $[O_2]$ величина f весьма мала и можно ее пренебречь. Таким образом условие $\beta = \frac{1}{\nu} - c = 0$ по-прежнему определяет собою минимальное давление кислорода. При больших $[O_2]$, $\frac{1}{\nu}$ делается ничтожно малой, но зато величина f растет. При некотором $[O_2]$, когда f делается больше c , реакция вновь делается невозможной. Условие

$$\frac{\mu [O_2]}{[P_4] + \mu [O_2]} - c = 0$$

определяет таким образом максимальное возможное давление кислорода, выше которого горение паров фосфора не имеет места.

Итак,

$$[O_2]_{\max} \cong \frac{c}{\mu} [P_4].$$

Мы получаем, таким образом, в согласии с нашими опытами, прямую пропорциональность между $[O_2]$ и $[P_4]$.

Из экспериментального значения находим, что μ должна быть порядка 10^{-5} , т. е. около 0,001%. Такое количество примеси мы вряд ли можем заметить каким-либо химическим путем.

В пользу этой теории говорят такие известные факты, что максимальное давление необычайно чувствительно к малейшим следам некоторых посторонних примесей. Нам в нашей практике пришлось также встретиться с рядом таких случаев.

Полученные нами выражения для пределов воспламенения $P_{\min} = \frac{K_1}{[P_4]}$ и $P_{\max} = K_2[P_4]$ верны лишь приближенно и только при сравнительно больших $[P_4]$. При очень малых значениях $[P_4]$ верхний и нижний предел должен определяться как два корня квадратного уравнения $\frac{1}{\nu} - c + f = 0$, так как при малых P_4 все три члена имеют здесь одинаковый порядок величины. Корни этого уравнения делаются мнимыми, когда $[P_4]$ достигает некоторого определенного минимального значения $[P_4]!$ И, действительно, Ковальский и доказал опытным путем, что при $[P_4]$ меньших *мм* воспла-

менения не происходит ни при каких давлениях кислорода. На рис. 9 приведена теоретическая кривая зависимости обоих корней уравнения $P_{\max}$ от $P_{\min}$ от $[P_4]$, причем на оси ординат отложен $[O_2]$ и на оси абсцисса $[P_4]$. Точки отвечают экспериментальным данным; как видно, теория и опыт совпадают.

Явления минимального давления имеют место не только в случае горения серы, мышьяка и фосфора. Повидимому они распространены гораздо шире. В нашей лаборатории было констатировано наличие минимального давления для реакции $H_2 + O_2$ и $CO + O_2$.

Результатами работ Диксона (Dixon), Загулина и Гиншельвуда было доказано, что область воспламенения $H_2 + O_2$ и $CO + O_2$ имеет очень своеобразный вид, как изображено на рисунке 10, где приведено несколько кривых воспламенения, отвечающих разному процентному составу смеси. На оси абсцисс отложена температура, на

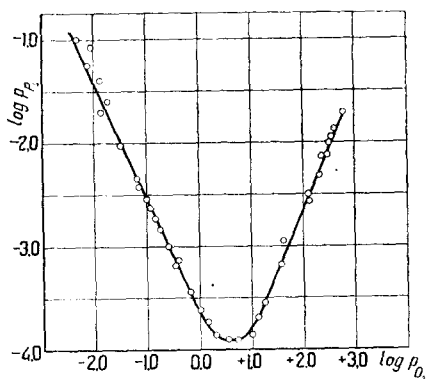


Рис. 9.

оси ординат — давление смеси. Область воспламенения лежит вправо от кривой. Если вдоль верхней части кривой мы получаем типичный взрыв, то вдоль нижней части, где давление мало, воспламенение носит характер слабого свечения, аналогичного свечению фосфора и серы при горении их в кислороде.

Этот нижний предел был открыт Загулиным, и перед нами встал вопрос, не имеем ли мы здесь явления, аналогичного воспламенению фосфора, и не определяется ли минимальное давление воспламенением $H_2 + CO$ в кислороде, ниже которого реакции эти вообще не идут. Мы поставили работу по изучению реакции $H_2 + O_2$ при давлениях, лежащих ниже, и, действительно, обнаружили манометрически полное отсутствие реакции вплоть до определенного давления.

Если взять смесь $\text{H}_2 + \text{O}_2$ при давлении, лежащем выше, то реакция быстро идет, но останавливается тотчас, когда парциальное давление $\text{H}_2 + \text{O}_2$ уменьшится до некоторого вполне определенного значения, т. е. все идет так же, как в фосфоре.

В заключение я должен указать, что за последнее время появились факты, которые, повидимому, не могут быть объяснены цепной теорией и которые сигнализируют о необходимости кардинального пересмотра всех основ химической кинетики.

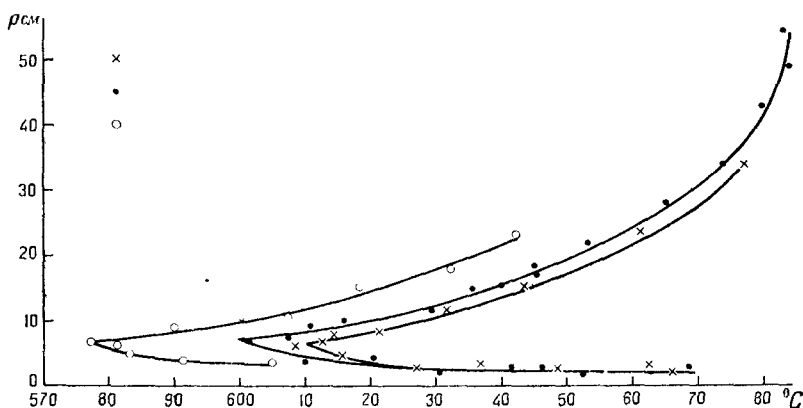


Рис. 10

Правда, пока таких фактов всего два и они недостаточно проверены. Один из них — это указанный выше результат Трифонова, согласно которому фотохимическая реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ прекращается при давлениях, лежащих ниже определенного минимального. Второй факт открыт Шпренгером и заключается в том, что термическое разложение N_2O_5 прекращается нацело при очень низких давлениях; на первый взгляд оба эти факта очень похожи на явление минимальных давлений горения фосфора, серы и т. д. Однако там мы имеем дело с реакциями воспламенения, реакциями автоускорившимися, и явление критического давления легко объяснялось переходом от ничтожно

медленной стационарной реакции к нестационарной и было связано с превращением знаменателя в 0.

Здесь же реакции заведомо не автоускоряющиеся: как в случае N_2O_5 , так, тем более, при фотохимическом соединении $H_2 + Cl_2$, они идут с постоянной определенной скоростью и не имеют никакой тенденции к автоускорению.

Таким образом здесь обращение в нуль при некоторых условиях знаменателя в формуле для скорости реакции не может объяснить причины остановки реакции. Если же в этих случаях объяснение должно быть иное, то быть может и в случае остановки реакции при горении фосфора, серы и т. п. именно оно, а не то объяснение, которое было дано нами, правильно.

В самом деле, какие основания мы имеем утверждать, что все процессы в природе идут к равновесию?

Я. И. Френкель обратил мое внимание, что сам атом есть неравновесная, находящаяся в состоянии ложного равновесия система, так как он состоит из $+$ и $-$ электричества, которым природа почему-то не позволяет соединяться. Что знаем мы об этих запретах, которые природа ставит на пути достижения равновесия? Имеем ли мы даже основание утверждать, что смесь $H_2 + O_2$, которая может на протяжении тысячелетий стоять без видимых признаков реакции, на самом деле, хотя и очень медленно, продвигается к равновесию? Не честнее ли сказать, что реакция образования воды в этом случае вовсе, совершенно не идет — и система находится в ложном равновесии? И быть может в самом деле исключением являются в природе некоторые случаи равновесного состояния, которым мы приписываем такое всеобщее значение только потому, что теоретически они проще могут быть разобраны.
