

Н.Н. Семенов

Цепные реакции

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Н11

Н11 **Н.Н. Семенов**
Цепные реакции / Н.Н. Семенов – М.: Книга по Требованию, 2024. – 561 с.

ISBN 978-5-458-58693-1

ISBN 978-5-458-58693-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
243	форм. (5')	$\frac{3,6q\lambda_0}{\delta a^2}$	$\frac{3,6q\lambda_0^2}{\delta d^2}$
244	7-я сверху	λ^0	λ_0
245	6-я снизу	$[P_4]^{\frac{1}{2}}$	$[P_4]^{\frac{1}{2}}$
245	3-я сверху	$[O_2]$	$[O_2]_2$
245	11, 13 сверху 7, 9 снизу	$[O_2]_1$	$[O_2]_2$
251	форм. (9)	$[O]$	$[O_2]$
251	7-я снизу	циклогексан	циклогексен
252	23, 5, 1 снизу	циклогексан	циклогексен
255	форм. (10)	$d^2e \frac{E}{RT}$	$d^2e - \frac{E}{RT}$
261	на рис. 43 на оси ординат надпись	$\lg P_{PH_3}$	P_0
263	форм. (14)	$w = \frac{n_0 [PH_3] [O_2]}{20q \lambda_0^2}$	$w = \frac{n_0 [PH_3] [O_2]}{20q \lambda_0^2} dz$
268	1-я сверху	10^{-7}	5.10^{-3}
269	7-я снизу	P_{min}	P_{max}
275	9-я снизу	$3 [H_2] + [O_2] + [N_2]$	$3 [H_2] + [O_2] + [N_2]$
286	Сноску следует читать:		На оси ординат нанесено Δp в мм.
304	13-я сверху	O_2	SO_2
319	1-я сверху	Гаалера	Габера
319	9-10 сверху	недостаточную ясность в вопросе о природе промежуточных, участвующих в развитии.	хотя вообще вопрос о природе промежуточных продуктов участвующих в реакции недостаточно ясен.
326	3-я сверху	$k_1 k_2$	$k_1^2 k_2$
326	12-я снизу	$\sqrt{\frac{20\lambda_0^2 q}{d^2 \gamma (-\gamma)}}$	$\sqrt{\frac{20 \lambda_0^2 q}{d^2 \gamma (1-\gamma)}}$
326	11-я снизу	$c = \sqrt{\frac{20 \lambda_0^2}{20 \lambda_0^2}}$	$c = 20 \lambda_0^2$
330	форм. (31')	$\frac{n_0}{1-2\beta} e^{\frac{1-2\beta}{\Delta\tau} t} = A e^{\varphi t}$	$\frac{n_0}{1-2\beta} e^{\frac{1-2\beta}{\Delta\tau} t} = A e^{\varphi}$
331	1-я сверху	величину δ следует	величину δ в уравнении (100) следует

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
337	3-я сверху	переделом	пределом
342	9-я снизу	с инертными	инертными
345	11-я снизу	на 100%	на 100°
353	5-я снизу	в молекулы	в молекулах
361	2-я снизу	4 и 1	4 и 2
365	3-я сверху	Кэйрн ¹⁹	Кэйрн ⁹
367	форм. (38)	$\left\{ \frac{[\text{COS}] [\text{O}_2] + 1}{[\text{X}]} \right\}$	$\left\{ 1 + \frac{[\text{X}]}{[\text{COS}] + [\text{O}_2]} \right\}$
368	2-я сверху	$1 + \frac{[\text{X}]}{[\text{COS}] [\text{O}_2]}$	$1 + \frac{[\text{X}]}{[\text{COS}] + [\text{O}_2]}$
373	2-я снизу	отложен прирост	отложено падение
378	7-я сверху	3	3)
378	12-я сверху	23	2,3
393	3-я снизу	рис. 4	рис. 95
415	подпись к рис. 112	с правой	с левой
427	3, 6 и 11 сверху	бензола	бензоила
427	16-я снизу	антракол	антранол
428	12-я сверху	бензола	бензоила
441	14-я сверху	цепь	цепи
441	16-я сверху	обрывные	обрыв
442	25-я снизу	гидроокисляционный	гидрокисляционный
442	21-я снизу		
443	5-я сверху	четыреквантовый	четыревалентный
446	6-я снизу	(55)	(53)
470	7-я сверху	ClO ₂	Cl ₂ O
471	6-я снизу	p = 999 мм	p = 399 мм
472	8-я сверху	p = 999 мм	p = 399 мм
475	6-8-я снизу	(выражение в скобках вычеркнуть)	
479	7-я снизу	рис. 121	рис. 126
484	5-я сверху	CO ₂ + O ₂	CO + O ₂
485	9-я сверху	CO	CO ₂
500	14-я	Булд	Буде
504	2-я	[Cl ₂]	[Cl ₂]

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
508	2-я	$\frac{\text{молек.}}{\text{литр}}$	$\frac{\text{молях}}{\text{литр}}$
510	11-я	B	b
510	18-я	$\lg_{10} a$	$\lg_{10} b$
510	9 я снизу	Пироксина	Пироксилина
510	3-5-я . „	Тетрин	Тетрил
512	6-я снизу	$a \text{ Be } -\frac{E}{RT}$	$abe -\frac{E}{RT}$
515	5-я сверху	N_2O	NO_2
515	13-я снизу	$\lg \tau = \frac{A}{T} = c$	$\lg \tau = \frac{A}{T} + c$
522	11-я сверху	теории протяжения	теории
525	7-я сверху	находили	находим
529	10-я сверху	$\frac{200}{1,30}$	$\frac{3200}{1,30}$
531	форм. (2)	$w = N \left(e^{-\varphi t} - 1 \right)$	$w = N \left(e^{\varphi t} - 1 \right)$
531	форм. (2')	$w = Ne^{-\psi t}$	$w = Ne^{\varphi t}$
531	8-я снизу	$Cl_2 O$	ClO_2
533	12-я сверху	разложения	при разложении

На стр. 89 форм. (97'') напечатано:

$$\left[\frac{n_0}{\delta - \beta} \frac{\Delta \tau}{\delta - \beta} \left(e^{\frac{\delta - \beta}{\Delta \tau} t} - 1 \right) + t \right]$$

следует читать:

$$\frac{n_0}{\delta - \beta} \left[\frac{\Delta \tau}{\delta - \beta} \left(e^{\frac{\delta - \beta}{\Delta \tau} t} - 1 \right) - t \right]$$

*Памяти Сванте Аррениуса и
Якова Вант-Гоффа посвящаю
этот труд*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Есть великие теории, которые разом освещают целые области сложных и запутанных лабиринтов природы. Такова максвеллова теория электромагнитных явлений, такова волновая механика, такова теория растворов Вант-Гоффа и Аррениуса. Писать книги о таких теориях — благодарная задача. Ясность и уверенность в теории позволяют отбрасывать скучные подробности и писать книгу яркими и сильными мазками, делая ее полезной и простой для чтения.

Совсем другое писать труд накануне великих открытий, когда смутное предчувствие этих открытий уже не позволяет наивно и чисто описательно подходить к явлениям и когда нет еще ясной и острой теории, собирающей эти разрозненные и запутанные явления в единый научный комплекс.

Здесь приходится неизбежно проверять предварительные теории на громадном экспериментальном материале, пытаюсь выяснить степень их общности, загромождая книгу описанием частных результатов и математических выкладок, наскучивая тем читателю и не давая ему полного удовлетворения.

Однако почти всегда великим открытиям предшествовали такие труды, как, например, мучительные изыскания предшественников Максвелла или сложные спектрскопические исследования и их полутеоретическое оформление в период непосредственно предшествующий появлению волновой механики. Такие труды немало облегчают создание великой теории, и в этом их оправдание.

Эта книга относится как раз ко второму типу. По моему убеждению в области химической кинетики мы стоим накануне создания великих теорий, которые сыграют в области учения о скоростях процессов ту роль, какую сыграла термодинамика в учении о равновесиях. Далее мне кажется, что бурно развивающаяся за последние годы область кинетики цепных реакций есть наиболее прямой путь к будущим широким обобщениям. В этом труде я поставил своей задачей собрать все, что стало известно в области цепных реакций за последние 5—6 лет, подвергнуть эти работы тщательному анализу и попытаться установить некоторые общие эмпирические закономерности и дать им хотя бы несовершенную и очень формальную, но все же общую для всех теоретическую трактовку.

В течение двух лет моей работы над этой книгой появлялось очень много новых статей из области цепных реакций, которые заставляли меня постоянно перерабатывать отдельные части и делать соответствующие вставки. Это неизбежно внесло ряд дефектов в изложение, но зато позволило мне включить в книгу весь материал, опубликованный до апреля 1933 года.

В этой книге все реакции меня интересуют только с точки зрения проявления в них черт цепных реакций, и потому естественно, что описание каждой реакции далеко не полно. В теоретическом отношении книга не претендует на объективность. Я даю всюду, где это не противоречит фактам, объяснение хода реакций только на основе цепной теории и оставляю в стороне возможность других точек зрения.

Поскольку я физик, а не химик, меня естественно больше интересуют общие закономерности, чем индивидуальное поведение вещества, что может вызвать обвинение со стороны химиков в излишнем формализме. Я полагаю однако, что новая область может быть построена лишь совместными усилиями химиков и физиков, и ка-

ждый из них сумеет внести в нее свою лепту, не теряя уважения друг к другу.

Я имел смелость посвятить эту книгу памяти великих создателей физической химии вообще и химической кинетики в частности — Св. Аррениусу и Я. Вант-Гоффу — по двум причинам:

Во-первых, как ни мало мне удалось сделать в этой книге, но сам по себе поднятый здесь вопрос представляет огромную принципиальную важность.

Во-вторых, с ранней юности моей мечтой было посвятить свой первый большой труд двум моим великим заочным учителям, книги которых заставили меня заняться физикой со специальной задачей научиться ее применять к химическим проблемам.

В заключение считаю приятным долгом выразить благодарность М. Б. Нейману, П. Я. Садовникову, В. О. Эстровичу и Л. С. Гибынскому за проделанную ими большую работу по окончательному оформлению книги, а также, в лице М. А. Блох, Химико-Техническому Издательству за помощь и внимательное дружеское отношение в деле ее напечатания.

Глава о реакции оксалатов почти целиком взята мной из статьи Шпольского в Журнале Физической Химии, глава о мономолекулярной реакции и параграф об окислении сероокиси углерода, а также ряд мелких вставок написаны М. Б. Нейманом.

Ленинград, май 1933 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	4
Часть 1. Общие теоретические обоснования	11
Глава 1. Общая теория 11 — 38	
§ 1. Пути развития химической кинетики	11
§ 2. Общие статистические обоснования цепной теории	21
§ 3. Связь между энергетикой и кинетикой реакции	31
§ 4. Несколько соображений о ложных равновесиях	33
Литература	38
Глава 2. Теория неразветвляющихся цепей 39—64	
§ 1. Длина цепи	39
§ 2. Обрыв цепей на стенках (по методу Смолуховского)	42
§ 3. Обрыв цепей на стенках (метод диффузионного уравнения)	51
§ 4. Общий случай, когда цепи обрываются и в объеме и на поверхности	58
§ 5. Развитие цепей во времени	62
Литература	64
Глава 3. Теория разветвленных цепей и тепловой взрыв 65—126	
§ 1. Разветвление цепи	65
§ 2. Длина цепи и нестационарный режим реакции	72
§ 3. Зависимость скорости реакции от температуры	76
§ 4. Разветвление цепей при наличии обрыва на стенках (элементарная теория)	78
§ 5. Разветвление цепей при наличии обрыва их на стенках (точная теория)	80
§ 6. Временное течение реакции с разветвляющимися цепями	87
§ 7. Медленно развивающиеся нестационарные цепи (цепи с вырожденными разветвлениями)	102
§ 8. Взаимодействие цепей	110
§ 9. Общие замечания о природе взрыва	116
Литература	126

	Стр.
Часть II. Цепные реакции галоидов	127
Глава 1. Реакции водорода и углеводородов с хлором. Фотохимическая реакция образования HCl 127—180	
§ 1. Цепная характеристика реакции	128
§ 2. Природа начальных пентров, промежуточные звенья цепей и условия их обрыва	138
§ 3. Кинетика реакции $H_2 + Cl_2$. Экспериментальные данные и общие соображения	142
§ 4. Кинетика реакции. Теория	146
§ 5. Температурный коэффициент реакции	151
§ 6. Обрыв цепей на стенках	154
§ 7. Действие влаги и период индукции	157
§ 8. Термическая реакция и взрыв $H_2 + Cl_2$	166
§ 9. Хлорирование органических соединений	175
Литература	180
Глава 2. Реакция образования фосгена и углекислого газа сенсибилизиров. хлором 181—197	
§ 1. Экспериментальные законы фотохимической реакции	181
§ 2. Законы термической реакции	185
§ 3. Механизм реакции	187
§ 4. Теория действия стенки	192
§ 5. Фотохимическая реакция окисления CO, сенсибилизированная хлором	195
§ 6. Образование фосгена под действием ионизаторов	196
§ 7. Образование и разложение иодистого этилена	197
Литература .	197
Глава 3. Реакция образования HBr из $H_2 + Br_2$ 198—215	
§ 1. Экспериментальные законы реакции	198
§ 2. Роль тройных ударов	201
§ 3. Теория реакции, учитывающая тройные удары	204
§ 4. Действие стенок	210
§ 5. Воспламенение смеси $H_2 + Br_2$	214
Литература .	215
Глава 4. Реакция оксалатов с галоид. и $HgCl_2$ 216—225	
§ 1. Фотохимическая реакция щавелевокислого калия с иодом и бромом	216
§ 2. Реакция Эдера	222
Литература	225
Часть III. Цепные реакции окисления .	226
Глава 1. Окисление фосфора, фосфина и серы 226—268	
§ 1. Экспериментальные данные по окислению фосфора	226
§ 2. Теория нижнего предела	238
§ 3. Теория верхнего предела	240
§ 4. Теория действия примесей на верхний предел	248