

Н.Н. Семенов

**Современное учение о
скоростях газовых
химических реакций**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Н11

Н11 **Н.Н. Семенов**
Современное учение о скоростях газовых химических реакций / Н.Н. Семенов – М.: Книга по Требованию, 2021. – 128 с.

ISBN 978-5-458-58653-5

ISBN 978-5-458-58653-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2021

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2021

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 первозданном 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.

ВВЕДЕНИЕ.

Учение о скоростях химических реакций является одной из главных отраслей физической химии. Несмотря на всю техническую важность этой области, теоретическая разработка ее оснований находится еще на первоначальной стадии.

Несколько десятилетий тому назад в результате применения теорий классической физики к химии и дружной работой физиков и химиков 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 новой совместной работы является развитие учения о скоростях реакций — о химической кинетике.

В предлагаемой книге я попытался подвести некоторые теоретические итоги, которых мы добились на

одном из участков этого фронта, а именно в области газовых химических реакций.

Я хотел бы во введении дать общий обзор содержания книги для того, чтобы читатель, за скучноватым вероятно подчас ее математическим изложением, не забывал те общие проблемы, которые в ней затронуты.

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, — т. о. реагировать будут лишь те молекулы, которые столкнутся так, что их активные участки соприкоснутся.

Несмотря на все остроумие такого 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 факт не может быть объяснен с точки зрения теории Больцмана. Аррениус в 80-ых 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 больше будет скорость реакции.

Чем выше температура, тем энергичнее тепловое движение молекул, тем больше будет создаваться активных молекул, тем больше 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 решен, но все же в него внесли много ясности. При этом оказалось, что во многих случаях активные молекулы представляют собой 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 атомов на повышенные энергетические уровни.

Таким образом вопрос о скоростях химических реакций стал столько же вопросом физики, как и химии. Первые три главы настоящей книги и посвящены теории активации.

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 $500\text{—}600^\circ\text{C}$ реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2$ не идет вовсе, пока давление смеси не достигает $3\text{—}4$ 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 больше¹.

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 равномерно распределится между всеми молекулами газа, — пойдет на общее разогревание его. Однако

¹ Эти факты со смесями $\text{CO} + \text{O}_2$ и $\text{H}_2 + \text{O}$ были в последнее время получены Хиншельвудом в Оксфорде и нами в Физико-Техн. Ин-те независимо друг от друга. К сожалению они не успели войти в эту книгу.

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 десятков тысяч градусов.

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

¹ В некоторых случаях, например при реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, цепь развивается несколько иначе, а именно так: 1) Cl_2 разбивается на атомы, которые являются активными центрами. В дальнейшем мы имеем цепь реакции: $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$; $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$; $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ и т. д.

чества 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.

Понятие о цепях было введено в науку Боденштейном (1913 г.) и Нернстом (1918 г.) для объяснения некоторых аномалий в фотохимических реакциях. Оно было привлечено впервые к объяснению некоторых тепловых реакций Христиансеном и Крамерсом (1923 г.) и к объяснению отрицательного катализа Христиансеном (1924 г.).

В 1927 и 1928 году моим сотрудникам и мне удалось значительно расширить область применения цепной теории, объяснив с ее помощью существование критических условий воспламенения и положительного катализа.

В конце 1928 года эта теория была главным предметом дискуссии Фарадеевского Общества, и в самое последнее время ей был посвящен ряд работ (Боденштейн и Шпренгер, Хиншельвуд, Бернстром, Кистяковский, Иориссен и др.).

В главах 4 и 5 настоящей книги я развиваю основные положения цепной теории и легшие в ее основу факты. В частности, пятая глава построена исключительно на результатах работ нашей лаборатории. Быть может ее название „Процессы горения и взрывы“ претендуют на большую полноту и объективность, но к сожалению наличный материал по этому вопросу не дает достаточных оснований для теоретических выводов.

Шестая глава, посвященная быть может наиболее интересному и технически важному вопросу о природе каталитических гетерогенных реакций, вероятно, вызовет

разочарование у читателя. Однако, к сожалению, теория гетерогенного катализа находится в самом жалком состоянии, и если не считать ряда химических теорий, излагать которые я как физик не нашел смелости, то соображения, приведенные в главе шестой, исчерпывают все общие теоретические результаты, имеющиеся пока в этой области. Фактический же материал, относящийся к катализу, очень велик и даже в самом кратком виде должен был бы составить объем всей книги.

Поэтому, учитывая теоретический характер книги, я его не приводил вовсе.

В заключение я прошу извинения у читателя-химика за обилие математики и недостаток фактов, которые бы характеризовали индивидуальное поведение отдельных реакций. Но не надо забывать, что я физик, а не химик, и поэтому простиительно мое стремление стереть индивидуальность и искать законы химических процессов на основе общих физических представлений.

Каждая из наук, и физика и химия, — вносит свою лепту в создание великой синтетической науки, именуемой физической химией, и естественно, что в этой науке, где рука об руку приходится работать физикам и химикам, весь успех дела зависит от того, чтобы они научились понимать и ценить друг друга.

Глава 1.

ПРИРОДА АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ.

Не каждое столкновение двух реагирующих молекул ведет к реакции, иначе мы вообще не могли бы смешать реагирующие газы. Если все же представить, что такую смесь удалось составить, то время, в течение которого оба газа прореагировали бы нацело, будет порядка промежутка времени между двумя столкновениями молекул.

При атмосферном давлении это величина порядка 10^{-10} сек.

Аррениус предположил, что реагируют не все молекулы A и B , а лишь особые активные модификации их A' и B' . Если избыточная энергия молекул A' и B' по сравнению с молекулами A и B равна соответственно E_A и E_B , то, согласно законов кинетической теории газов, число молекул (A') и (B') в единице объема будет равно

$$(A') = (A) e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

$$(B') = (B) e^{-\frac{E_B}{RT}}.$$

Здесь R газовая постоянная, равная примерно двум калориям, T абсолютная температура, а E_A и E_B избыточная энергия в малых калориях на грамм-моль.

Скорость реакции w , выражающаяся числом ежесекундно реагирующих в единице объема молекул, будет очевидно равна числу столкновений, происходящих в секунду между молекулами A' и B' . Т. е. согласно кинетической теории

$$w = \sqrt{2} \pi \sigma^2 u (A) (B) e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

где σ сумма радиусов A' и B' , u — их скорость, а $E = E_A + E_B$ т. н. энергия активации.

Природа избыточной энергии может быть, как увидим ниже, различна. Она может представлять собой химическую энергию, и тогда активная молекула есть особая модификация нормальной. Может быть она и кинетической энергией, и тогда активной является просто достаточно быстрая молекула. Наконец избыточная энергия может быть потенциальной энергией электрона, входящего в молекулу, и тогда активная — это возбужденная молекула.

Логарифмируя формулу (1), получаем

$$\lg w = -\frac{E}{RT} + C, \quad (2)$$

т. е. скорость реакции быстро растет с температурой, причем между $\lg w$ и $\frac{1}{T}$ должна существовать линейная зависимость.

Нанося по оси ординат $\lg w$, а по оси абсцисс $\frac{1}{T}$, мы должны получить прямую, из наклона которой можно