ПРОСТЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Н. Семенов, Ленинград

I. Теория и экспериментальные результаты

Уже с очень давних времен у химиков было ощущение, что свободные атомы являются особенно активными и, нередко, активные свойства газов in statu nascendi объяснялись атомным состоянием свеже полученных газов. Однако, эта точка зрения, повидимому, впервые была положена в основу строгих теоретических рассуждений всего 10 лет тому назад Герцфельдом и Полани в применении к теории реакции соединения H_2+Br_2 и Нернстом к теории фотохимического образования HCl.

Основной мыслью Полани являлось утверждение, что реакция между свободным атомом A и молекулой B_2 идет по схеме $A+B_2=AB+B$. В том случае, когда тепловой эффект этой реакции положителен, она идет почти при каждом столкновении и не требует никакой энергии активации; в том же случае, если эффект реакции отрицателен и равен q (реакция эндотермична), реакция происходит лишь, если относительная кинетическая энергия A и B_2 равна или больше q. [1]

В применении к реакции $H_2+Br_2=2HBr$ эта мысль приводит к следующим результатам:

---

[1] Представления Полани могут на первый взгляд показаться гораздо более тривиальными, чем это есть на самом деле. Дело в том, что почти во всех до сих пор изученных реакциях, независимо от того, эндотермичны они или экзотермичны, далеко не каждое столкновение

В силу теплового движения Br_2 частично диссоциирует на атомы:

$$Br_2 \rightleftarrows 2Br - 46\,000 \text{ кал.} \quad (1)$$

Атом Br реагирует с H_2 по схеме:

$$Br + H_2 = HBr + H - 15\,000 \text{ кал.} \quad (2)$$

Эта реакция (2) эндотермическая и происходит лишь в том случае, когда относительная кинетическая энергия компонентов $= 15\,000$ *кал* на моль или $\frac{15\,000}{N}$ *кал* на каждую пару реагирующих частиц (N — число Авогадро).

Получающийся атом H реагирует с Br_2 по схеме:

$$H + Br_2 = HBr + Br + 40\,000 \text{ кал,} \quad (3)$$

причем эта реакция экзотермическая и идет при каждом столкновении. Полученный атом Br вновь может произвести реакцию (2), если только обратная первой реакция воссоединения атомов $Br + Br = Br_2$ не приведет к бесполезному (в смысле реакции образования HBr) исчезновению атома Br.

Скорость реакции образования HBr при указанных предположениях определится числом благоприятных столкновений атомов Br и молекул H_2. Число таких столкновений будет пропорционально произведению концентрации (H_2) и (Br) и равно $n = k$ (H_2) (Br), где k некоторая константа, определяемая числом столкновений H_2 и Br при единичных концентрациях.

Из этих столкновений приведут к реакции не все, но лишь те из них, которые происходят при относительной кинетической энергии $\geqslant 15\,000$ *кал* на моль.

ведет к реакции, но лишь те из них, которые происходят с достаточной кинетической энергией. Так, например, несмотря на то, что разложение $Cl_2O + Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$ связано с выделением 30 000 *кал*, реакция происходит лишь в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают избыточной кинетической энергией — 22 000 *кал* на моль. Таким образом, реакции Полани являются исключением, показывающим, что реакция атома с молекулой идет свободно, без тех вредных сопротивлений, которые имеют место в случае реакции между двумя молекулами.

Согласно закону Максвелл-Больцмана вероятность такого столкновения определяется величиной $e^{-\frac{15000}{RT}}$, где R — газовая постоянная (около 2 *кал*) и T — абсолютная температура. Отсюда число реакций (2) за единицу времени будет:

$$n' = k\,(H_2)\,(Br)\,e^{-\frac{15000}{RT}}.$$

Так как каждая реакция (2) ведет за собой реакцию (3), то число молекул HBr, появляющихся за единицу времени и равное скорости w реакции, будет:

$$w = 2k\,(H_2)\,(Br)\,e^{-\frac{15000}{RT}}.$$

Остается определить концентрацию атомов (Br).

В равновесном состоянии константа диссоциации Br_2, равная отношению $\frac{(Br)^2}{Br_2}$, хорошо известна и, в первом приближении, определяется формулой:

$$C = \frac{(Br)^2}{Br_2} = Ae^{-\frac{46000}{RT}}.$$

где A — некоторая постоянная, а 46000 *кал* есть энергия диссоциации Br_2.

Отсюда

$$w = D\sqrt{(Br_2)}\,(H_2)\,e^{-\frac{38000}{RT}}, \qquad (1)$$

где $D = 2k\sqrt{A}$. Полученное выражение справедливо лишь для первых стадий реакции, когда концентрация (HBr) продукта реакции ничтожна. Когда концентрация делается заметной, то при выводе надлежит принять во внимание вредные реакции

$$H + HBr = H_2 + Br \text{ и } Br + H_2 = HBr + H.$$

В результате вместо формулы (1) получается более сложная:

$$w = \frac{D\,(H_2)\,\sqrt{(Br_2)}\,e^{-\frac{38000}{RT}}}{m + \frac{2\,(HBr)}{(Br_2)}}, \qquad (2)$$

где m некоторое число порядка единицы.

Эта формула весьма точно описывает экспериментальные результаты, что подтверждает правильность основной мысли Полани о реакциях типа $A + B_2 = AB + B$.

То же относится и к реакции соединения $H_2 + Cl_2$.

Правда, термическая реакция образования HCl до сих пор весьма слабо изучена, но зато изучена хорошо фотохимическая реакция. — Ученик Франка, Кун, показал, что молекула Cl_2, поглощая квант света, распадается на два атома по схеме:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl. \qquad (1)$$

Дальнейшая реакция идет по схеме:

$$Cl + H_2 = HCl + H + 0 \text{ кал} \qquad (2)$$

$$H + Cl_2 = HCl + Cl + 45000 \text{ и т. д.} \qquad (3)$$

Так как здесь обе реакции (2) и (3) не требуют затраты энергии, то они идут без всякой дополнительной активации при каждом соударении. [1] Таким образом, раз начавшись, реакция идет цепью, вызывая целый ряд последующих реакций, пока столкновение Cl и H со стенкой или молекулой какой-либо реагирующей с ними примеси не оборвет цепь. [2] Как известно, таким цепным характером этой реакции объясняется ее ненормально большой квантовый выход: при благоприятных условиях на каждый поглощенный квант света приходится 10^5 прореагировавших молекул.

Несколько лет тому назад Полани поставил своей целью изучить реакции типа $A + B_2$ в наиболее простых

---

[1] Мы имеем сейчас некоторые основания думать, что реакция $Cl + H_2 = HCl + H$ идет не при каждом столкновении и что реакция эта требует некоторой, хотя и небольшой, энергии активации. Причины этого исключения пока неясны.

[2] Экспериментально и теоретически исчезновение Cl вследствие реакции $Cl + Cl = Cl_2$ здесь (в противоположность разобранному нами случаю реакции образования HBr) не может играть сколько-нибудь существенной роли, так как вследствие большой энергии диссоциации Cl_2 (56 000 *кал*) равновесное количество атомов Cl при комнатной температуре (и даже при температуре 200° *C*) ничтожно мало.

и наглядных условиях. Эти работы в 1928 году были закончены и привели к полному и блестящему подтверждению его идеи.

Он выбрал для этой цели реакции между парами галоидов и парами щелочных металлов (которые, как известно, в парах состоят преимущественно из атомов).

Интересную методику этих опытов мы разберем ниже. Сейчас же приведем кратко результаты его изысканий.

В полном согласии с его схемой каждое столкновение атома Na с молекулой Cl_2 ведет к реакции по схеме:

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl + 35000 \text{ кал.} \qquad (1)$$

Образующийся атом Cl, как оказывается, практически вовсе не соединяется с Na в объеме (что находит себе хорошее теоретическое объяснение),[1] но реагирует с ним лишь на стенках прибора.

То же относится и к реакции рекомбинации $Cl + Cl = Cl_2$.

Зато в объеме идет другая реакция:

$$Cl + Na_2 = NaCl + Na + 75\,000 \text{ кал,} \qquad (2)$$

т. е. также удовлетворяющая схеме $A + B_2 = AB + B$. Как известно из других опытов, молекулы Na_2 всегда присутствуют в некотором числе в парах Na.

Энергия диссоциации молекул Na_2 не так мала и равна 16 000 *кал*. Как показал Полани, реакция (2) также идет при каждом столкновении.

---

[1] На первый взгляд кажется странным, почему атомы, будучи активными по отношению к молекуле, не хотят реагировать непосредственно друг с другом. Между тем этот факт вытекает не только из данных Полани, но также из прямых наблюдений Бонгефера и др. над скоростью рекомбинации $H + H = H_2$ водорода и из наблюдений Иоста над рекомбинацией атомов Br. Оказалось, что реакция $H + H = H_2$ практически не идет вовсе. Рекомбинация идет только на стенке, а в объеме она идет лишь при тройном столкновении $H + H + N = H_2 + N$, где N — любая молекула. Теоретически такой результат также понятен, ибо для соединения двух атомов недостаточно столкновения их, так как сколь бы велико ни было их стремление соединиться, им нужно для этого куда-нибудь отдать энергию, которая выделяется при этом. Третья частица поэтому необходима, как тело, которому они могут отдать эту энергию.

Реакция соединения Na с Cl_2 связана с интенсивным испусканием света в виде желтой линии натрия. Это явление не является термическим, так как в условиях опыта Полани (очень низкие давления) температура зоны реакции превышала окружающую температуру (в его опытах 600° абс.) всего на несколько градусов. Это свечение представляет собой типичную хемилюминесценцию. Происхождение этой хемилюминесценции таково: при реакции (2) выделяется 75 000 *кал* на моль или $\frac{75000}{N}$ *кал* $= \frac{75000}{23.10^{19}} \times 4{,}1 \times 10^{7}$ *эрга* $= 5 \times 10^{-12}$ *эрга* на каждый элементарный акт.

Громадная часть этой энергии тотчас после реакции проявляется в форме колебательной энергии атомов Na и Cl в молекуле NaCl.

Мы получаем, таким образом, в первый момент после реакции возбужденную молекулу NaCl′ с избыточной энергией в 5×10^{-12} *эрга*. Если вспомнить, что при тепловом равновесии колебательная энергия молекулы

$$\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2} \times 1{,}4 \times T \times 10^{-16} = 7 \times 10^{-17}\, T \text{ эргов},$$

то возбужденные молекулы по своему колебательному состоянию отвечают температуре T в 70 000° и это — несмотря на окружающую их низкую температуру. Само собой разумеется, что такая громадная порция энергии у них не может долго сохраняться и она при столкновениях рассеивается и переходит постепенно на общее разогревание газа. Однако, тотчас после акта реакции вся эта порция заключена в молекуле NaCl′ и при столкновении ее с атомом Na эта энергия может заставить его засветиться, так же точно, как он светится при высоких температурах. [1]

[1] Если между возникновением NaCl′ и ее ближайшим столкновением с Na происходит столкновение NaCl′ с какими-либо иными молекулами, то энергия Cl постепенно рассеивается и вероятность передачи ее Na уменьшается. Это теоретическое заключение было подтверждено опытами Полани, в которых он разбавлял пары натрия азотом. Чем больше было азота, тем меньше была интенсивность хемилюминесценции.

Для того, чтобы Na засветился, его периферический электрон должен быть поднят на вторую Боровскую орбиту. Для этого нужна энергия $3{,}3 \times 10^{-12}$ *эрга*. Так как молекула NaCl′ обладает энергией большей, чем эта последняя, то естественно, что при столкновении NaCl′ с Na последний излучает сообщенную ему энергию по схеме:

$$NaCl' + Na = NaCl + Na'; \qquad Na' = Na + h\nu.$$

Опыты Полани показали, что почти каждое столкновение NaCl′ с Na ведет к испусканию кванта света.

Те же результаты получил Полани для реакции $Na + I_2$. Далее им был изучен ряд реакций между K и Na, с одной стороны, и $HgCl_2$, $HgBr_2$ и т. п. — с другой.

Во всех этих случаях реакция идет по схеме:

$$Na + HgCl_2 = NaCl + HgCl + 25000; \qquad (1)$$

$$HgCl + Na = NaCl' + Hg + 53000. \qquad (2)$$

Получающиеся (2) реакции при возбужденные молекулы NaCl′ обладают энергией, достаточной для оптического возбуждения Na. Этим объясняется излучение *D* линии.

Обе реакции (1) и (2) экзотермичны и в согласии с этим опыт приводит к результату, что почти каждое столкновение Na с $HgCl_2$ и HgCl с Na ведет к реакции.

Весьма интересный опыт проделал Полани с индуцированной следами Na реакцией образования HCl.

Струя водорода при давлении 5—15 *мм* проходит над нагретым металлическим натрием и уносит с собой некоторое очень небольшое количество пара последнего (парциальная упругость паров Na 0,0005 *мм*). Затем струя водорода попадает в темноте в сосуд с хлором. Хотя при температурах опыта реакция образования HCl в обычных условиях не идет вовсе, ничтожная примесь паров натрия меняет дело и катализирует быструю реакцию соединения $H_2 + Cl_2$. Явление это на самом деле следует отнести к случаям индуцированных реакций. Объяснение его вытекает из представлений Полани.

Действительно, мы видели, что химическое действие света на смесь Cl_2 определяется тем, что свет разлагает Cl_2 на атомы. Но то же самое может сделать в темноте натрий: согласно сказанному выше, первичная реакция между Na и Cl_2 идет по схеме $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$.

Таким образом, и здесь возникает свободный атом хлора, который вызывает, согласно сказанному выше, длинную цепь реакции $Cl + H_2 = HCl + H$; $H + Cl_2 = HCl + Cl$ и т. д. Подобно тому, как при фотохимической реакции на каждый поглощенный квант света приходится очень много прореагировавших молекул, так и здесь на каждый прореагировавший атом Na приходится весьма много образовавшихся молекул HCl, что и было в действительности показано Полани.

Полани проделал также аналогичный опыт с индукцией натрием реакции соединения хлора с метаном. Здесь цепь развивается по схеме:

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl;$$

$$Cl + CH_4 = HCl + CH_3;$$

$$CH_3 + Cl_2 = CH_3Cl + Cl$$

и т. д.

До сих пор мы имели дело с такими реакциями $A + B_2 = AB + B$, где тепловой эффект положителен. В этих случаях, как мы видели, реакция идет при каждом столкновении и практически не зависит от температуры (зависит лишь настолько, насколько температура повышает число соударений, т. е. пропорционально $\sqrt{T}$).

Исключение составляла гипотетическая реакция $Br + H_2 = HBr + H - 15000$, разобранная в самом начале. В этих случаях теория Полани приводит, как мы видели, к заключению, что реакция будет происходить не при каждом столкновении, но лишь в том случае, когда энергия соударяющихся молекул, расчитанная на моль, будет превышать абсолютную величину q теплового эффекта реакции. Мы видели, что, согласно закону Максвелл-Больцмана, в этом случае скорость реакции будет зависеть от

температуры весьма заметным образом и именно по закону $e^{\frac{q}{RT}}$. Чем больше q, т. е. чем более эндотермична реакция, тем быстрее ее скорость будет уменьшаться с понижением температуры.

И действительно, наблюдая скорость реакции между парами Na и HCl, Полани подтвердил этот результат. В этом случае первый акт реакции $Na + HCl = NaCl + H$ связан с затратой 4000 калорий. Следовательно, здесь уже не каждое столкновение Na и HCl будет приводить к реакции, но лишь доля $e^{-\frac{4000}{RT}}$ столкновений. При температуре около 600° абс. величина $e^{-\frac{4000}{RT}} \approx \frac{1}{300}$, т. е. из 300 столкновений лишь одно поведет к реакции. Этот результат количественно был подтвержден Полани на опыте. Аналогичные результаты были получены Полани для реакции паров Cd и Zn с Cl_2, где, как оказалось, первичная стадия реакции ведет к образованию монохлоридов по схеме:

$$Cd + Cl_2 = CdCl + Cl - 12500 \text{ и } Zn + Cl_2 = ZnCl + Cl - 8000.$$

Обе реакции эндотермичны и их скорость в соответствии с этим сильно зависит от температуры, уменьшаясь с уменьшением T по закону $e^{-\frac{q}{RT}}$. В виду медленности этих реакций Полани применил для их исследования весьма остроумный метод. Он воспользовался для „проявления основной реакции“ изучением индуцируемой ею реакцией образования HCl (как мы видели на примере натрия, каждый акт реакции атома металла с Cl_2 вызывает длинную цепь реакций образования HCl[1].

Сказанное в основном исчерпывает результаты, полученные Полани.

---

[1] Реакция $Hg + O_2 = HgO + O$ требует затраты около 50 000 калорий и потому нормально не идет. Однако, как показал Загулин, достаточно образовать возбужденный атом Hg, чтобы реакция пошла весьма быстро. Энергия возбуждения Hg' равна 112 000 кал. и таким образом реакция $Hg' + O_2 = HgO + O$ будет экзотермична и этим объясняется возможность этой реакции. Образование Hg' производится путем освещения паров ртути линии 2536 Å.

Другая группа работ относится к реакциям атомного водорода, атомного азота и атомного кислорода. Все эти газы в атомном состоянии необычайно активны и причина этой активности, повидимому, лежит также в удивительном свойстве реакций типа $A + B_2 = AB + B$ итти при каждом столкновении. Однако, описание этих результатов мы отложим до одного из следующих номеров журнала, а пока попробуем сделать выводы из теории Полани для случая поверхностных реакций.

Если свободный атом Na реагирует с Cl_2 с образованием NaCl и свободного атома хлора, то мы можем допустить, что и при реакции Cl_2 с твердым Na реакция может итти по той же схеме.

Получающийся при этом атом Cl, конечно, может при этом немедленно соединиться с ближайшим соседним атомом Na, ибо на стенке реакция $Na + Cl = NaCl$, как известно из опыта Полани, легко идет. Однако, возможен и другой результат. Второй атом Cl вряд ли одновременно с первым войдет в реакцию. Если же произойдет хоть маленькое запоздание, то кинетическая энергия, которую этот атом получает в момент первичной реакции, заставит его быстро отлететь от поверхности в объем, то-есть в результате реакции одного атома хлора молекулы Cl_2 с поверхностью Na, второй атом хлора в атомном состоянии окажется в газовой среде. Такое заключение не проверено на опыте, но если бы оно действительно имело место, мы могли бы получить ряд весьма любопытных результатов.

Действительно, это дало бы нам в руки способ получения атомов и свободных радикалов в газовой среде. Представим себе, например, что окись азота NO при пониженном давлении быстрой струей проносится над нагретым магнием. Тогда за счет реакции $Mg + NO = MgO + N$ мы можем получить в струе свободный атомный азот. В пользу такой точки зрения говорят два опыта, к сожалению недостаточно проверенные.

Два года назад, в нашей лаборатории в Ленинградском Физико-техническом институте, Поляков продувал быструю струю очень чистого водорода над палладием, нагре-

тым до 400° *C* (и предварительно хорошо обезгаженным), получая на пути струи на расстоянии 20 *см* от палладия в холодной части прибора свечение кварцевой трубки, связанное с заметным разогревом ее. Явление прекращалось после того как палладий насыщался водородом. Явление нельзя было объяснить иначе как частичным разложением водорода на атомы при прохождении струи над палладием. Такой результат противоречил бы термодинамике, если не стать на высказанную выше точку зрения применимости реакции Полани к случаю, когда один из компонентов является твердым телом. Действительно, при ударе H_2 о палладий может произойти реакция по схеме $H_2 +$ + стенка = (H стенка) + H, т. е. за счет энергии адсорбции одного атома водорода, второй отлетает в пространство. Правда, реакция эта эндотермична, так как разрыв H_2 на атомы требует затраты 100 000 *кал*, в то время как энергия адсорбции атома H палладием вряд ли превышает 60 000 *кал*. Таким образом нужно, чтобы молекула водорода ударилась о поверхность палладия с энергией 40 000 *кал* на моль, иначе говоря, из 10^{12} столкновений лишь одно поведет к образованию атома H в объеме. Однако, и при этих предположениях за секунду будет появляться 10^{14} атомов водорода. Таким образом, в результате этого процесса количество атомного водорода может оказаться неизмеримо больше того, которое может существовать в равновесном состоянии при 400° *C*.

Само собою разумеется, что явление будет иметь место лишь до тех пор, пока палладий не насыщен водородом, так как подсчет будет верен, пока поверхность палладия не заполнена водородом. Как только атомный водород насытит палладий и покроет его поверхность, каждый удар атомного водорода о стенку поведет к его исчезновению, вследствие рекомбинации двух атомов H в молекулу H_2 и результирующая комбинация атомов H в объеме не будет превышать равновесной термодинамической величины, отвечающей 400° *C*.

Второе соображение в пользу высказанной нами точки зрения следует из работы Христиансена по термиче-

скому образованию HCl. Не входя в подробности, укажу, что свои результаты он смог интерпретировать только предположив, что первичное образование атомов Cl происходит в результате реакции Cl_2 + стенка (Cl стенка) + Cl. Ту же точку зрения несколько раньше я высказал по отношению к реакции соединения $H_2 + O_2$.

К еще более интересным выводам можно притти из анализа результатов Полани с индуцированной Na реакцией образования HCl.

Допустим, например, что первый акт медленного окисления угля идет по схеме: уголь $+ O_2 = CO + O$. Допустим далее, что в кислороде находится избыток азота, который частично адсорбирован углем. Тогда образовавшийся атом O мог бы на поверхности угля прореагировать с N_2 с образованием N_2O по схеме $N_2 + O +$ стенка $= N_2O +$ стенка. Таким образом, за счет энергии сгорания угля мы смогли бы получить непосредственно окислы азота. Одновременно с тем, как мне пришла в голову эта мысль я услышал ее от А. Н. Баха, а затем от А. Н. Фрумкина Первый из них утверждал, что химические процессы, происходящие в организме, могут быть поняты лишь с точки зрения непосредственной индукции их окислительными реакциями. Такое индуцирующее действие не обязательно должно быть связано с появлением вещества в атомном состоянии. Как мы видели, Полани доказал, что тотчас же после реакции энергия молекулы NaCl' отвечает 70 000°. При столкновении таких молекул NaCl' с Na они передают последнему свою энергию и заставляют его светиться. Таким образом, энергия продуктов реакции может быть передана другим молекулам и таким образом последние могут быть активированы.

II. Методика измерения быстрых реакций

Коль скоро почти каждое столкновение реагирующих молекул ведет к реакции, обычные методы измерения скорости реакции делаются неприменимыми, так как нельзя даже успеть смешать реагирующие газы. Поэтому Полани,

Теренин, Кондратьев и др., работающие с такими реакциями, применили метод встречных струй паров при низких давлениях. Берется откачанная трубка, в один конец ее кладется натрий и большую часть трубки помещают в печь, нагретую до температуры около 300° С. В таком случае Na начинает испаряться, перегоняясь в холодный конец *B* трубки (рис. 1). В отростке *D* находится Br

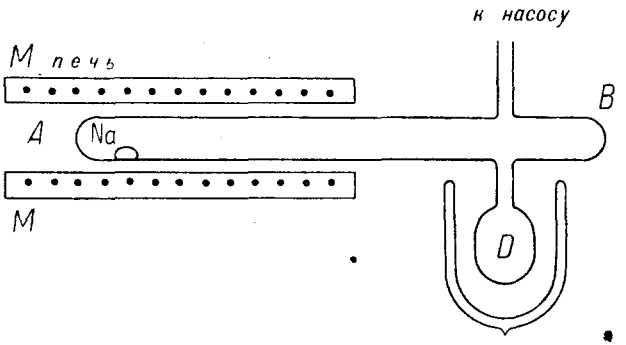

Рис. 1

или сжиженный Cl_2 при такой низкой температуре, чтобы упругость пара галоида была порядка нескольких тысячных *мм*. В таком случае навстречу струе пара идет струя Cl_2. В месте их встречи будет образовываться твердый NaCl, осаждающийся на стенки. Давление Na и Cl_2 будет падать до 0 и под действием разности давления к зоне реакции будут подводиться новые и новые порции Na и Cl_2. Таким образом, мы можем получить стационарную зону реакции. То место трубки, где создается зона реакции, определится давлением p_1 паров Na в конце *A* и давлением p_2 паров Cl_2 в *D* или, иначе, температурой печи и отростка *D*. Чем больше p_1, тем ближе к концу *B*, чем больше p_2, тем ближе к концу *A* установится зона реакции. На протяжении трубки от конца *A* до зоны реакции давление p_{Na} будет падать от p_1 до 0. Аналогично давление хлора p_{Cl_2} будет падать от p_2 до 0. Место зоны определится тем условием, что количество атомов Na диффундирующих к зоне реак-

ции (под действием градиента давления паров p_{Na}) должно быть равно удвоенному числу молекул хлора, диффундирующего туда под действием градиента давления хлора ($Na + \frac{1}{2} Cl_2 = NaCl$), так как лишь при этих условиях Na и Cl_2 будут целиком превращаться в твердый NaCl и состояние будет устойчивым. Если бы зона реакции была практически бесконечно узкой, то картина распределения давления p_{Na} и p_{Cl} вдоль трубки определялась бы кривой рис. 2.

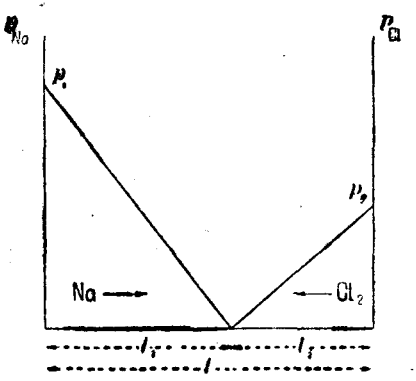

Рис. 2

Не трудно расчитать, на каком расстоянии l_1 от конца A трубки должна быть зона реакции, если общая длина трубки есть l. Положим, что газы взяты при давлении 0,01—0,001 *мм*, когда столкновение молекул между собой играет меньшую роль, чем столкновение их со стенками трубки. В этом случае диффузия газа определяется формулой:

$$Q = \frac{1}{k} \frac{dp}{dl},$$

где Q есть общее количество продиффундировавшего вещества, а k так называемое сопротивление трубки, которое, по Кнудсену, равно $k = \frac{6}{d^3} \sqrt{\frac{MRT}{2\pi}}$, где d — диаметр трубки, M — молекулярный вес газа, R — газовая постоянная.

Согласно сказанному выше, условие стационарности зоны определится уравнением $Q_{Na} = \frac{1}{2} Q_{Cl_2}$. А так как

$$\frac{dp_{Na}}{dl} = \frac{p_1 - 0}{l_1} = \frac{d_1}{l_1} \quad \text{и} \quad \frac{d_{Cl_2}}{dl} = \frac{p_2}{l_2} = \frac{p_2}{l - l_1},$$

то $$\frac{1}{k_{Na}} \frac{p_1}{l_1} = \frac{1}{2} \frac{1}{k_{Cl_2}} \cdot \frac{p_2}{l - l_1} \quad \text{или} \quad \frac{l}{l_1} - 1 = \frac{k_{Na}}{2k_{Cl_2}} \frac{p_2}{p_1},$$

Этим уравнением определится положение зоны, если давление Na над жидким Na и давление Cl_2 над жидкостью Cl_2 будут соответственно равны p_1 и p_2.

Однако, на самом деле зона реакции не бесконечно узка. Именно ширина зоны и интересна, так как она дает нам основания для определения скорости реакции.

Экспериментально вопрос о распределении количества прореагировавшего вещества исследуется так. В месте зоны

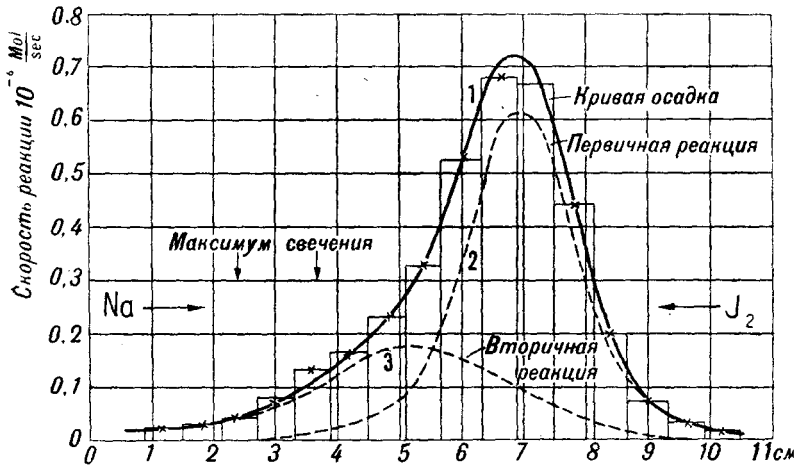

Рис. 3

реакции на стенках трубки появляется осадок NaCl. Разрезая после опыта трубку на ряд узких колец, смывая с них осадок и определяя титрованием количество NaCl, можно найти, как распределяется вдоль зоны осадок, а следовательно и каково количество прореагировавшего в различных сечениях трубки молекул Na и Cl_2.

На рис. 3 дана кривая распределения осадка NaCl вдоль трубки (абсциссы даны в *см*).

Для определения константы скорости реакции мы должны знать распределение давлений p_{Na} и p_{Cl_2} в зоне реакции.

Это нетрудно сделать следующим приемом.

Пусть кривая *1* (рис. 4) дает распределение осадка, полученного на опыте (здесь по оси ординат отложены величины U — плотность осадка, отнесенная к единице длины).

Рассмотрим теперь элемент сечения трубки длиной dl. Если бы реакции не было, то количество Na вносимого с одной стороны вырезанного цилиндрического элемента было бы равно количеству Na, уносящегося из элемента с другой стороны. Иначе говоря, стационарное состояние определялось бы обычным уравнением диффузии $\frac{1}{k}\frac{d^2p}{dl^2}\,dl = 0$. Однако, коль скоро в элементе происходит исчезновение Udl вещества вследствие реакции, уравнение стационарности примет вид:

$$\frac{1}{k}\frac{d^2p}{dl^2} - U = 0.$$

Интегрируя это уравнение, получаем p_{Na} как функции l в следующем виде:

$$p_{Na} = k_{Na}\int\int Udldl.$$

Этот двойной интеграл нетрудно получить путем двойного графического интегрирования кривой *1* (рис. 4).

На кривой *3* (рис. 4) изображены результаты такого интегрирования.

Аналогично мы получим график распределения давления хлора в зоне реакции — кривые *3*, (рис. 4).

Зная распределение давления в разных участках, мы легко можем найти константу скорости реакции.

Действительно, полагая, что скорость реакции пропорциональна числу соударений молекул Na и Cl получаем:

$$kqp_{Na}\,p_{Cl_2} = U,$$

где k — константа скорости реакции, в q — сечение трубки.

Из этой формулы мы без труда находим константу скорости реакции в различных частях трубки. Из численного значения ее мы заключаем, что каждое столкновение молекул Na с атомами Cl_2 ведет к реакции.

Надо сказать, однако, что при соударении Na и Cl_2 реакция образования NaCl должна итти с освобождением свободного атома Cl, который уже путем вторичной реакции

может дать вторую молекулу NaCl. Опыт Полани весьма наглядно подтверждает наличие двух типов реакций.

Дело в том, что реакции галлоидов с парами металлов связаны, как было указано, с интенсивной хемилюминесценцией. При изучении этой хемилюминесценции оказалось, что максимум яркости ее отнюдь не совпадает с максимумом реакции, но значительно (до 7 *см*) сдвинут в сто-

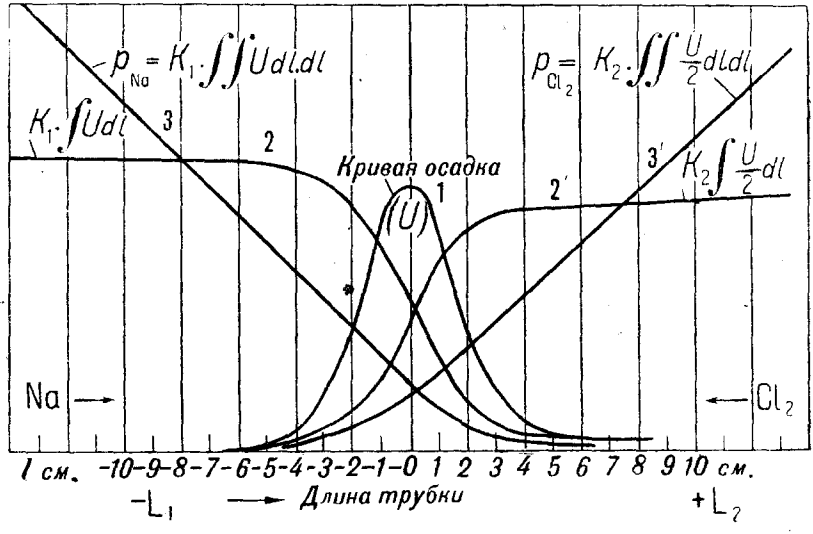

Рис. 4

рону Na. На рис. 5 приведены результаты Полани для реакции $Na + J_2$. Кривая *1* дает распределение вдоль длины трубки осадка, а кривая *2* — интенсивности света хемилюминесценции. Это указывает, что кроме основной реакции, связанной с наиболее быстрым ходом превращения вещества, имеет место какая-то вторичная реакция, связанная с испусканием света. На наличие такой второй реакции указывает и распределение осадка. Мы видим из рис. 5, что кривая распределения осадка не симметрична, но сильно вытянута в сторону Na.

Так как никаких оснований для такой асимметрии нет, кроме наличия двух реакций, мы можем разбить кривую *1* на две симметричных кривых; каждая из этих кривых

имеет одинаковую площадь и отвечает одинаковому числу образованного NaCl. Но если зона первой из них имеет длину около 5 *см*, то вторая имеет длину 10 *см*. Именно эта вторая реакция связана с испусканием света. Таким путем Полани пришел к заключению, что реакция $Na + Cl_2$ идет в две фазы: 1) $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$ и 2) когда атомы Cl реагируют с Na и дают NaCl.

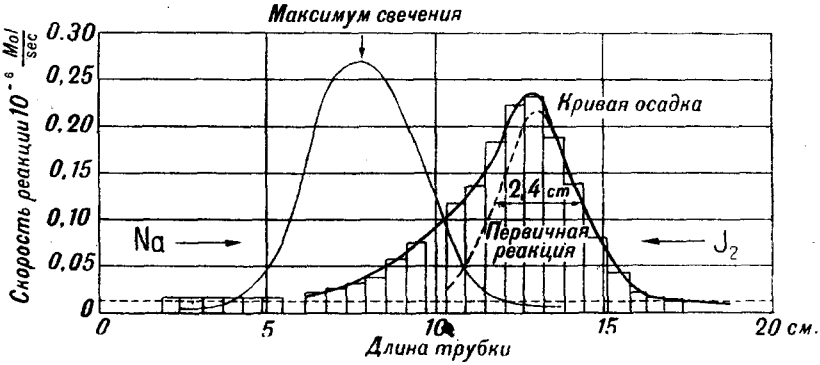

Рис 5

Мы не можем здесь останавливаться подробно на остроумных опытах, которые позволили Полани расшифровать механизм второй фазы реакции. Он доказал прежде всего, что эта вторичная реакция идет главным образом на стенке, где адсорбированные атомы Cl и Na рекомбинируют. Далее он показал, что та часть реакции, которая идет в объеме, проходит очень медленно. Таким образом, далеко не каждое столкновение атомов Na и Cl в объеме ведет к образованию NaCl. Далее он показал, что даже в этих немногих случаях реакция идет путем столкновения атомов Cl с молекулами Na_2. Последнее было доказано следующим путем. Он перегревал зону реакции и получил значительное ослабление хемилюминесценции. Интенсивная хемилюминесценция должна быть пропорциональна скорости вторичной реакции в объеме. Опыты показали, что интенсивность свечения, а значит и скорость вторичной реакции падает с увеличением перегрева зоны по закону $e^{-\frac{q}{RT}}$

где $q = 18\,000$ *кал*. Эта величина как раз равна энергии диссоциации молекул Na_2 и, следовательно, уменьшение скорости реакции должно быть связано с диссоциацией Na_2, увеличивающейся с повышением температуры. Отсюда следует, что именно столкновения Cl с Na_2, а не с Na ведут к вторичной реакции в объеме.

Далее, производя опыты в несколько измененном аппарате (хлор через узкое отверстие впускался в пространство, заполненное парами натрия), Полани мог создавать в зоне реакции избыточное давление Na любой величины. В этой установке ему удалось выяснить зависимость свечения, а значит и скорости вторичной реакции от давления Na. При этом оказалось, что последняя растет пропорционально квадрату давления Na, а не первой его степени. Если бы вторичная реакция происходила в результате столкновения Na и Cl, то скорость ее была бы пропорционально первой степени давления Na. Если же вторичная реакция связана со столкновениями Cl и Na_2, то она будет пропорциональна давлению Na_2. Концентрация же молекул N_2 будет, по законам термохимии, пропорциональна квадрату давления Na.

Приведенные опыты являются, как мне кажется, основными, но кроме них Полани и его ученики дали целый ряд дополнительных опытов и соображений, подтверждающих схему.