

ИФР
110КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ¹⁾.

С. Н. Гинзельвуд, Оксфорд.

Основной вопрос.

Различные химические процессы приводят в конце-концов к состояниям равновесия. Вообще говоря, изучение этих состояний равновесия является предметом термодинамики. Но скорость, с которой достигается равновесие, изменяется в очень широких пределах.

Предметом химической кинетики является вопрос о том, почему молекулы подвергаются химическим изменениям, и как можно предсказать скорость, с которой данная химическая реакция будет протекать при определенных условиях. Для того, чтобы понять важность вопроса о скорости химических реакций, достаточно, с одной стороны рассмотреть крупные промышленные процессы, основанные на каталитических газовых реакциях, с другой стороны, остановиться на нестойкости живого вещества, сводящей целые отделы биохимии к вопросу о скоростях реакций.

Однако, раньше чем станет возможным предсказывать скорости реакций, что необходимо для прикладных наук, и раньше чем можно будет ответить на вопрос, разрешимы ли те задачи, которые нам ставятся, нужно рассмотреть чисто теоретически, что происходит в акте химического превращения.

Наибольшего успеха можно ожидать от изучения простых реакций в газовой среде, так как к этому исследованию можно привлечь все ресурсы кинетической теории газов.

Все экспериментально изученные простые газовые реакции можно разбить на два фундаментально различных класса: гомогенные и гетерогенные реакции. В гомогенных реакциях химические изменения происходят с молекулами, свободно летающими в газовой фазе; в гетерогенных реакциях химические изменения совершаются на стенке сосуда, заключающего газ, или на поверхности какого-нибудь твердого вещества, прибавленного в систему. Критерием гомогенной реакции

¹⁾ Chemical Reviews, 1927. Перевел А. П. Рабинович.

является независимость ее скорости от размера твердой поверхности, соприкасающейся с газом, тогда как для гетерогенной реакции скорость прямо пропорциональна этой поверхности.

Гомогенные реакции распадаются на классы в зависимости от их „порядка“, т. е. согласно числу молекул, принимающих участие в каждом индивидуальном акте химического превращения. Порядок реакций легко найти, рассматривая влияние изменения давления на скорость. Так например, скорость разложения озона пропорциональна квадрату парциального давления озона; из элементарных соображений вероятности следует, что для совершения процесса требуется столкновение двух молекул. Таким образом реакция идет по уравнению: $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$, а не $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$, с последующим быстрым соединением отдельных атомов кислорода в молекулы. Известны мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные газовые реакции; примеры реакций более высокого порядка неизвестны.

Такая же классификация могла бы применяться и к гетерогенным реакциям. Когда, например, закись азота разлагается на поверхности платины или золота, реакция протекает по уравнению $N_2O \rightleftharpoons N_2 + O$, а не по уравнению $2N_2O \rightleftharpoons 2N_2 + O_2$, как это имеет место в газовой среде. Однако истинный порядок гетерогенной реакции не может быть определен из влияния давления на скорость, если не соблюдены совершенно определенные условия, на рассмотрении которых мы здесь останавливаться не можем¹⁾.

А к т и в а ц и я.

Акт химического превращения молекул зависит от процесса, называемого „активацией“ и заключающегося в том, что молекула или молекулы приобретают избыток энергии, значительно превышающий средний запас энергии молекулы. Нет необходимости точно определять характер этого избытка — является ли эта молекулярная энергия кинетической или потенциальной. Мы пока не будем касаться вопроса о способе приобретения этой энергии. При различных обстоятельствах и в различных типах реакций энергия активации может иметь различное происхождение: в одних случаях она может быть сообщена молекуле столкновением с другой молекулой, в других она может быть получена в результате поглощения какого-либо рода лучистой энергии. Активация — процесс совершенно общий и необходимый как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций. Она является основой всей кинетической теории скорости реакций. Необходимым условием химического превращения является то, чтобы молекула или молекулы, принимающие участие в этом превращении,

¹⁾ См. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, Clarendon Press, Oxford, 1926, стр. 155

обладали бы количеством энергии, превышающим некоторый минимум, называемый энергией активации. Доказательством этого служат следующие соображения и факты.

1. При химической реакции, протекающей с измеримой скоростью только некоторые исключительные молекулы находятся в каждый данный момент в таком состоянии, что они могут подвергаться превращению. Это относится к реакциям самого различного характера. Для гомогенной мономолекулярной реакции, какою является, например, разложение ангидрида азотной кислоты, это очевидно, так как иначе все молекулы реагировали бы одновременно. Для бимолекулярной реакции, например, для соединения водорода с иодом, легко рассчитать число столкновений между молекулами водорода и иода, происходящих при данных температуре и давлении, и показать, что только одно из многих миллионов столкновений ведет к химическому взаимодействию. Когда кислород при низком давлении воздействует на вольфрамовую нить, лишь очень небольшая доля молекул O_2 , ударяющихся о нить, способна с нею реагировать¹⁾.

2. Далее, достижение этого исключительно активного состояния заметно облегчается с повышением температуры. Константа скорости реакции изменяется с температурой согласно уравнению Аррениуса²⁾:

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{E}{RT^2}.$$

Это дает значительно более быстрое нарастание скорости, чем можно было бы объяснить, например, увеличением частоты столкновений. Сам Аррениус предположил существование в состоянии равновесия „инактивных“ (неактивных, пассивных) и „активных“ молекул, образующихся из инактивных эндотермическим путем. Он приписывал возрастание скорости реакции с температурой нормальному смещению равновесия между активными и пассивными молекулами, вытекающему из второго закона термодинамики. Таким образом E в уравнении Аррениуса должно выражать теплоту образования активных молекул. Существенные пункты этой теории в настоящее время общеприняты, но выражаются в несколько иной форме. Мы не считаем активные молекулы чем-то вроде таутомерной формы нормальных молекул, а рассматриваем их как нормальные молекулы, обладающие исключительно большим запасом энергии. С точки зрения боровской теории их можно рассматривать в некоторых случаях, как молекулы, находящиеся в одном из высших квантовых состояний. Против принятия определенных таутомерных форм можно возразить следующее: трудно представить себе, что они должны собою представлять в случае таких

¹⁾ J. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 35 (1913) 105; 931; 41 (1919) 167

²⁾ Arrhenius, Zs. f. physik. Chem. 4 (1889) 226.

простых реакций, как разложение озона или иодистого водорода. То, что таутомерные видоизменения иногда встречаются, как одна из ступеней в более сложных реакциях, например, в органической химии, совершенно не существенно. Там они вполне естественны. Но они не являются основной характеристикой химической реакции вообще. Активная молекула иодистого водорода не отличается по строению от обыкновенной¹⁾.

Характерная форма зависимости между скоростью реакции и температурой непосредственно следует из уравнений кинетической теории, выражающих распределение энергии между молекулами газа. При данной температуре молекулы имеют некоторую среднюю кинетическую энергию, некоторую среднюю вращательную энергию и т. д. Некоторые молекулы обладают запасом энергии какого-либо рода, значительно превышающим среднюю, другие—гораздо меньшим. Форма „закона распределения“ изменяется в зависимости от рассматриваемого рода энергии, но следующий закон с некоторым приближением применим для всех родов энергии. Если N —общее число молекул, то число N' молекул, для которых энергия какого-нибудь определенного рода, например, вращательная, превышает значение ε , дается уравнением

$$N' = N e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

где k —газовая константа R , деленная на число Авогадро (константа Больцмана). Если вместо ε , энергии на одну молекулу, мы напомним E , энергию на одну грамм-молекулу, уравнение получит вид:

$$N' = N e^{-\frac{E}{kT}};$$

член $e^{-\frac{E}{kT}}$ представляет вероятность того, что молекула обладает запасом энергии какого-нибудь рода, превышающим E (отнесенное к грамм-молю). Так как скорость реакции пропорциональна числу активных молекул, получаем для константы скорости реакции:

$$k = \gamma e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Коэффициент γ изменяется в зависимости от природы реакции. Так, например, в бимолекулярной реакции он зависит от числа столкновений между молекулами определенного рода; в мономолекулярных реакциях он не зависит от числа столкновений и, возможно, связан со скоростью передачи лучистой энергии. В первом приближении он не зависит от температуры—или, во всяком случае, его

¹⁾ Ср. Rice, Frying and Weselowski, J. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) 2405. Автор настоящей статьи полагает, что подобные взгляды могут быть применимы лишь в особых случаях.

изменения ничтожны в сравнении с очень быстрым изменением показателя члена $e^{-\frac{E}{RT}}$. Считая его поэтому постоянным, логарифмируя и дифференцируя по T , получаем уравнение Аррениуса. Аналогичные соображения, правда несколько более сложные, относятся и к гетерогенным реакциям¹⁾.

В чем состоит решение основного вопроса химической кинетики?

Принимая во внимание вышесказанное, вернемся на минуту к вопросу о возможности вычисления абсолютных значений скорости реакции. Мы видели, что число активных молекул равно доле всего числа молекул, приблизительно выражаемой $e^{-\frac{E}{RT}}$. E может быть найдено из температурного коэффициента скорости реакции по уравнению Аррениуса. Возникает вопрос, можем ли мы надеяться рассчитать E *a priori*. Ответ: эта попытка лежит вне пределов возможностей химической кинетики. Так как E представляет энергию, которая должна быть сообщена молекуле, чтобы сделать ее части способными к перегруппировке, абсолютный расчет очевидно является проблемой теории молекулярной структуры. В этом смысле может помочь аналогия из области термодинамики. Законы термодинамики позволяют точно предсказать смещение химических равновесий с температурой, и даже абсолютное положение этих равновесий, если мы знаем теплоту реакции и некоторые другие термические свойства изучаемой системы. Но они ни при каких условиях не освобождают нас от необходимости нахождения независимыми методами теплоты реакции в каждом отдельном случае. Расчет теплоты реакции представляет собою весьма трудную проблему молекулярной механики, которую вряд ли можно надеяться разрешить в настоящее время. В учении о кинетике теплота активации E играет роль аналогичную теплоте реакции в учении о равновесии. Это — специфическое молекулярное свойство, которое должно быть определено для каждой изучаемой реакции, раньше чем идти дальше. Очередным вопросом исследования является следующий: какова абсолютная скорость реакции при данной теплоте активации? Мы можем надеяться ответить на этот вопрос, и действительно, в этом направлении достигнуты значительные успехи. В уравнении:

$$\text{скорость реакции} = \chi e^{-\frac{E}{RT}},$$

E является основной данной величиной, определяемой из температурного коэффициента, но теоретический расчет ее относится к обширной области учения об отношениях между строением и физическими

¹⁾ 1. с. 1. Стр. 172 и след.

свойствами. Нашей задачей является исследование природы γ в реакциях различного типа.

Для этого мы разберем разные виды гомогенных реакций по порядку.

БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ.

Удобнее всего начать с рассмотрения бимолекулярных реакций, так как их теория более разработана, чем для мономолекулярных и три-молекулярных реакций. Известны следующие бимолекулярные реакции: разложение иодистого водорода ¹⁾, $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$; соединение водорода с иодом ²⁾, $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$; разложение закиси азота ³⁾, $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$; озона ⁴⁾, $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$; ацетальдегида в газообразном состоянии ⁵⁾, $2\text{CH}_3\text{CHO} = 2\text{CO} + 2\text{CH}_4$.

Разложение ангидрида хлорноватистой кислоты ⁶⁾, $2\text{ClO} = 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ (конечные продукты реакции), хотя и осложняемое некоторыми побочными реакциями, также представляет собою по существу бимолекулярную реакцию. Все перечисленные реакции изучены довольно тщательно.

Соединению азота с кислородом в азотную кислоту ⁷⁾ и разложению азотной кислоты ⁸⁾ также приписывался бимолекулярный характер, однако экспериментальные результаты, полученные неудовлетворительным методом протекания реагирующих газов, допускают различное толкование и непригодны для расчетов, так как они оставляют сомнения относительно гомогенного или гетерогенного характера реакций при условиях исследования.

Бимолекулярные реакции зависят от столкновений между молекулами. Число столкновений, происходящих в объеме в 1 см^3 за единицу времени, может быть вычислено из кинетической теории по уравнению:

$$\text{Число столкновений} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \bar{c}^2 n^2 \bar{v}$$

где \bar{c} — диаметр молекулы, \bar{v} — средняя квадратичная скорость молекул, n — число молекул в 1 см^3 при данной температуре и давлении; σ вы-

¹⁾ Bodenstein, ZS. f. phys. Chem., 29 (1899) 295. В связи с критическими замечаниями Н. А. Taylora, J. Am. Chem. Soc. 28 (1924) 984, см. цит. 1 стр. 49.

²⁾ Bodenstein, l. c., 6.

³⁾ Hunter, ZS. f. phys. Chem. 53 (1905) 441; Hinshelwood and Burk, Proc. Roy. Soc., A, 106 (1924) 284.

⁴⁾ Chapman and Jones, J. Chem. Soc. 97 (1910) 2463.

⁵⁾ Hinshelwood and Hutchison, Proc. Roy. Soc., A, 111 (1926) 380.

⁶⁾ Hinshelwood and Prichard, J. Chem. Soc., 123 (1923) 2730; Hinshelwood and Hughes, J. Chem. Soc., 125 (1924) 1841; результаты были подтверждены в лаборатории Боденштейна; ZS. f. phys. Chem., 116 (1925) 372.

⁷⁾ Nernst, ZS. anorg. Chem. 49 (1906) 215.

⁸⁾ Jellinek, ZS. anorg. Chem., 49 (1906) 229.

числяется из вязкости, и так как вязкость—свойство, непосредственно связанное с средней длиной свободного пути и, следовательно, с числом столкновений, любой произвол в нашем определении диаметра молекулы нисколько не отражается на правильности формулы. Таким образом, мы можем вычислить число столкновений с большой уверенностью, по крайней мере, в порядке определяемой величины, хотя и не с очень большой точностью. Следует заметить, что все молекулярные диаметры—порядка 10^{-8} см.

Как мы уже говорили, число столкновений оказывается во много миллионов раз большим, чем число реагирующих молекул. Это было одним из оснований, заставивших предположить необходимость активации. Предположим, что одной из сталкивающихся молекул требуется (для того, чтобы прореагировать) энергия, превышающая E_1 , а другой—превышающая E_2 ¹⁾. Доли всего числа молекул, соответствующие запасам энергии, превышающим E_1 и E_2 , равны $e^{-\frac{E_1}{RT}}$ и $e^{-\frac{E_2}{RT}}$ (приблизительно).

Если написать $E = E_1 + E_2$, то это значит, что доля всех столкновений равная $e^{-\frac{E}{RT}}$ приходится на столкновения активных молекул. Скорость реакции должна быть пропорциональна общему числу столкновений, помноженному на этот коэффициент. Таким образом, число реагирующих молекул $= A \cdot z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$.

Мы ничего не знаем об A за исключением того, что оно не зависит от температуры. Наоборот, все, что мы знаем о внутренней экономике молекул, не противоречит допущению, что только одно из многих миллионов столкновений может быть эффективным, даже при соблюдении условия о достаточном запасе энергии. Если мы сравним энергию активации с тем усилием, которое нужно затратить, чтобы держать открытой тяжелую дверцу кассы, то коэффициент A представляет собой вероятность нахождения правильной комбинации букв, позволяющей открыть секретный замок. Этот процесс не требует затраты энергии, но без него никакая затрата энергии не даст желаемого результата. Мы, однако, увидим, что в бимолекулярных реакциях комбинация молекулярных замков чрезвычайно примитивна, и условие достаточного запаса энергии является единственным существенным фактором.

Не зная ничего относительно A , мы однако можем найти E , так как Z пропорционально \sqrt{T} , и мы имеем:

$$k = \text{const} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

¹⁾ E_1 и E_2 рассчитаны в грамм-молекулу.

откуда логарифмированием и дифференцированием получаем:

$$\frac{d \log k}{dt} = \frac{E}{RT^2} + \frac{T}{2}.$$

Таким образом, E может быть найдено из отношения скоростей при двух различных температурах, и подставлено в предыдущее уравнение. Это нам даст значение A . Опыты показывают, что во всех известных случаях бимолекулярных реакций выражение—число столкновений $\times e^{-\frac{E}{RT}}$ — получается почти равным числу реагирующих молекул ¹⁾. Таким образом единственным существенным условием реакции является наличие достаточного запаса энергии.

Последствия этого удивительного результата ясно сказываются при сравнении различных бимолекулярных реакций. Так как все молекулярные диаметры имеют один и тот же порядок величины, число столкновений незначительно изменяется при переходе от одного газа к другому. Больше того, если нет других существенных условий, кроме достаточного запаса энергии, скорость бимолекулярной реакции должна определяться главным образом значением экспоненциального множителя $e^{-\frac{E}{RT}}$. Разные бимолекулярные реакции имеют весьма различные значения E . Чем больше E , тем меньше $e^{-\frac{E}{RT}}$ и, следовательно, тем меньше скорость реакции. Иначе говоря, тем выше температура, при которой скорость реакции достигнет заданного значения. Эти ожидания оправдываются с удивительной точностью ²⁾.

Так, например, энергия активации ангидрида хлорноватистой кислоты равна 21 000 кал; для разложения иодистого водорода—44 000 кал. Последняя реакция должна протекать значительно медленнее первой; это и наблюдается в действительности. Обе скорости должны приблизительно сравняться при таких температурах, при которых значения $\frac{E}{RT}$ становятся равными. И действительно, найдено, что разложение иодистого водорода протекает при 760° абс. с той же скоростью, как разложение ангидрида хлорноватистой кислоты при 384° абс., т. е. абсолютные температуры, соответствующие равным скоростям, относятся как теплоты активации. Иодистый водород и ацетальдегид разлагаются приблизительно с одинаковой скоростью при одинаковой температуре. В соответствии с этим мы находим, что

¹⁾ W. C. Mc. Lewis, J. Chem. Soc., 113 (1918) 471; Dushman, J. Amer. Chem. Soc., 43 (1921) 397.

²⁾ Hinshelwood and Hughes, J. Chem. Soc., 125 (1924) 1841; Hinshelwood and Thornton, Phil. Mag., 50 (1925) 1135.

их теплоты активации почти равны: для ацетальдегида $E = 45\,500$ кал. Если бы специфические факторы, указанные в аналогии с секретным замком, играли заметную роль, эти реакции могли бы иметь равные теплоты активации, но при одинаковой температуре могли бы протекать со скоростями, различающимися в тысячи раз. Таким образом нет никаких сомнений, что приобретение энергии активации является важнейшим, если не единственным фактором, определяющим скорость бимолекулярных реакций.

Теория влияния температуры на скорость реакций показывает, что обладание определенным избытком энергии является необходимым условием реакции; приведенный нами расчет указывает, что оно может быть также достаточным условием для наступления реакции.

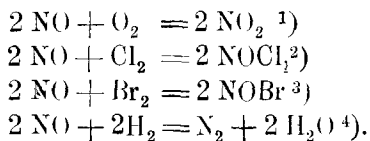
Пытаясь проникнуть глубже в механизм реакции, мы можем продвигаться вперед с значительно меньшей уверенностью. Из выражения:

числу сталкивающихся молекул $\times e^{-\frac{E}{RT}}$ мы можем вычислить абсолютную скорость реакции, которая отличается от истинной не больше чем в 2—3 раза. Это тем более замечательно, что вычисление дает абсолютные значения; неправильная теория могла бы дать числа, отличающиеся от истинных в сотни, тысячи раз и больше. Поэтому мы должны считать, что коэффициент γ достаточно хорошо объясняется с точки зрения числа столкновений между молекулами. Однако, для того, чтобы ответить на вопрос, действительно ли эффективно каждое столкновение, потребовался бы экспериментальный материал значительно более точный, чем тот, которым мы располагаем в настоящее время, или который может быть получен когда-либо в будущем. Некоторые из активных молекул могут отскакивать, не подвергаясь химическим изменениям. Мы знаем только, что их число не настолько велико, чтобы отражаться на общем совпадении экспериментальных результатов с теорией. Факторы, ограничивающие точность наших знаний, следующие: а) приблизительный характер закона распределения, определяющего экспоненциальный член в уравнении скорости реакций; б) приблизительное значение π ; в) экспериментальные трудности определения E с большой точностью. E обыкновенно может быть определено с точностью в 3—5%; это может дать колебание в значениях $Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ в 2 или 3 раза, тогда как число реагирующих молекул — порядка 10^{16} . По этому поводу возникла дискуссия, не обещающая особого успеха — реагирует ли каждая активированная молекула. Этого мы, вероятно, никогда не узнаем.

Мы можем однако сказать, что природа коэффициента γ в случае бимолекулярных реакций для нас понятна.

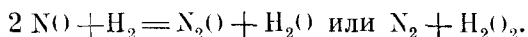
ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ.

Известны четыре тримолекулярные газовые реакции, в каждой из которых принимают участие по две молекулы окиси азота:



Последняя реакция протекает в две стадии:

Первая стадия:



Во второй стадии происходит быстрое разложение закиси азота или перекиси водорода, полученных в первой стадии реакции. Таким образом она кинетически тримолекулярна.

Эти реакции протекают согласно уравнениям, сходным со следующими:

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \text{ или } -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2].$$

Наиболее естественное предположение заключается в том, что они зависят от одновременного столкновения трех молекул. Однако можно предположить, что сначала две молекулы окиси азота соединяются в N_2O_2 , а затем происходит бимолекулярная реакция между N_2O_2 и хлором, бромом, кислородом или водородом. Если равновесие между N_2O_2 и 2NO устанавливается быстро, концентрация N_2O_2 всегда пропорциональна $[\text{NO}]^2$, и так как скорость бимолекулярной реакции пропорциональна, например $[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$, она будет пропорциональна $[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$, и, следовательно, реакция пойдет кинетически тримолекулярно. Это предположение кажется довольно искусственным: действительно, оно не является необходимым, если подумать об особенной природе тройного столкновения. При двойном столкновении в течение конечного промежутка времени столкнувшиеся молекулы находятся на таком малом расстоянии друг от друга, что если в это время подвернется третья молекула, произойдет тройное столкновение. Этот промежуток времени можно назвать „продолжительностью столкновения“. С кинетической точки зрения нет большого различия между двумя молекулами NO , столкнувшимися на конечный промежуток вре-

¹⁾ Bodenstein u. Fr. Lindner, ZS.f. phys. Chem., 100 (1922) 68.

²⁾ Trautz, ZS. anorg. Chem., 88 (1914) 285.

³⁾ Trautz u. Dalal, ZS. anorg. Chem., 102 (1915) 149.

⁴⁾ Hinshelwood and Green, J. Chem. Soc. 129 (1926) 730.

мени и молекулой N_2O_2 , или так называемым „комплексом“ из двух молекул NO . Однако существуют объективные возражения против допущения об образовании N_2O_2 , которое мы будем в состоянии понять по рассмотрении вопроса о температурном коэффициенте тримолекулярных реакций.

Боденштейн¹⁾ сделал интересное наблюдение, что реакция $2NO + O_2 = 2NO_2$ имеет очень малый, но вполне определенный отрицательный температурный коэффициент. Будучи выражен, как обычно, в виде отношения скорости реакции при $(t-10)^\circ$ к скорости при t° , коэффициент изменяется от значения 0,912 вблизи 0° до 0,997 вблизи 350° . Можно было предвидеть, что температурный коэффициент тримолекулярной реакции окажется много меньшим, чем для бимолекулярной реакции: столкновение между тремя молекулами—гораздо более редкое событие, чем между двумя молекулами. Поэтому, если бы для обеих реакций требовалась одинаковая теплота активации, тримолекулярная реакция протекала бы значительно медленнее, чем бимолекулярная. Обратно, если обе реакции протекают при одинаковой температуре с одинаковой скоростью, это значит, что тримолекулярная реакция требует значительно меньшей теплоты активации. Следовательно, при прочих равных условиях, у нее будет значительно меньший температурный коэффициент. Мы легко можем оценить ожидаемую разницу. Боденштейн считает отношение числа тройных столкновений к числу двойных приблизительно равным отношению молекулярного диаметра к средней длине свободного пути. Отсюда—тройные удары приблизительно в 10^3 более редки, чем двойные при атмосферном давлении. Точное геометрическое расположение молекул в момент столкновения вероятно более важно в случае реакции типа $2NO + O_2 = 2NO_2$, чем в случае простой бимолекулярной реакции типа $2HI = H_2 + I_2$, так что вероятность продуктивного тримолекулярного столкновения приблизительно в 10^4 раз меньше, чем эффективного бимолекулярного столкновения. Поэтому, если тримолекулярная реакция должна достигнуть такой же скорости, как бимолекулярная реакция при той же температуре, энергия активации ее должна быть меньше на ΔE , определяемое из отношения

$$\frac{e^{-\frac{E}{RT}}}{e^{-\frac{E+\Delta E}{RT}}} = 10^4.$$

Это означает, что при обыкновенных температурах теплота активации тримолекулярной реакции меньше на 6000 кал, при 1000° абс.—приблизительно на 15.20000 кал. В последнем параграфе было указано, что для бимолекулярных реакций отношение

¹⁾ Bodenstein u. Lindner, l. c.

между теплотой активации и абсолютной скоростью достаточно хорошо известно. Бимолекулярная реакция, протекающая при обыкновенной температуре с измеримой скоростью, должна иметь теплоту активации приблизительно равную 14 000 кал. Поэтому, теплота активации тримолекулярной реакции, протекающей при обыкновенной температуре с измеримой скоростью, не должна многим отличаться от 8 000 кал. Соответствующий температурный коэффициент очень мал. Константа скорости реакций равна произведению двух членов:

$\chi \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$. В бимолекулярных реакциях χ зависит от частоты столкновений и поэтому возрастает пропорционально квадратному корню из

температуры. В тримолекулярных реакциях значение $e^{-\frac{E}{RT}}$ таково, что можно ожидать малого положительного температурного коэффициента. Член χ , зависящий от частоты тройных столкновений, должен уменьшаться с ростом температуры, так что скорость может в некоторых случаях иметь отрицательный температурный коэффициент, как например, в рассматриваемой реакции. Боденштейн предполагает, что это понижение объясняется уменьшением „продолжительности столкновения“ при высоких температурах. Чем выше температура, тем быстрее движутся молекулы, и тем меньше вероятность того, что две молекулы останутся вместе настолько долго, чтобы к ним успела присоединиться третья. Обращение знака температурного коэффициента скорости реакции произойдет лишь в том случае, если теплота активации мала, вследствие чего „нормальный“ эффект повышения температуры, представленный экспоненциальным членом, легко маскируется. При соединении окиси азота с хлором и бромом температурный коэффициент имеет малое положительное значение, немногим превышающее единицу. В реакции, которая протекает с заметной скоростью только при очень высоких температурах, влияние уменьшения частоты столкновений перестанет быть заметным, так как теплота активации очень велика. Реакция между окисью азота и водородом¹⁾ протекает вблизи 1100° абс. со скоростью, сравнимой со скоростью реакции между окисью азота и кислородом при обыкновенной температуре. Теплота активации—44 000 кал. Если бы в той же температурной области бимолекулярная реакция протекала с такой же скоростью, для нее требовалась бы теплота активации в 60 000 кал. Отсюда ясно, что отношение между теплотами активации, примерно, такое, какого можно было ожидать из относительной вероятности тройного и двойного столкновения. Более точные расчеты тримолекулярного столкновения представляют большие затруднения.

Анализ этих реакций получает формально несколько иной вид, если рассматривать их как бимолекулярные реакции между N_2O_2 и мо-

¹⁾ Hinshelwood and Green, l. c.

лекулой одного из газов. Гипотетическая бимолекулярная реакция должна обладать нормальным температурным коэффициентом, который уменьшается или обращает знак вследствие увеличивающейся при повышении температуры диссоциации N_2O_2 . Легко показать, что кажущаяся теплота активации всей реакции равна разности между теплотой активации бимолекулярной реакции и теплотой диссоциации двойных молекул окиси азота на простые. Хотя формально эта теория вполне удовлетворительна, Боденштейн указывает, что она требует допущения очень высокой теплоты образования двойных молекул окиси азота, которые поэтому, в соответствии с теоремой Нернста, должны были быть довольно устойчивыми при низких температурах. Это возражение серьезно, так как никогда не наблюдалось образования хотя бы следов N_2O_2 .

Мы видим, что общее понимание механизма тримолекулярных реакций возможно, хотя при расчетах мы должны в настоящее время довольствоваться порядком величины, а не точными значениями. Однако в этих пределах вопрос ясен. Совершенно иное мы видим, когда переходим к рассмотрению мономолекулярных реакций.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ.

Термическое разложение азотного ангидрида¹⁾ и газообразного ацетона²⁾ являются гомогенными мономолекулярными реакциями. Разложение хлористого сульфурин³⁾, происходящее главным образом на стенках сосудов из натрового стекла, очевидно значительно меньше зависит от стенок сосудов, если они сделаны из стекла „Пайрекс“ (Pyrexglass). Разложение фосфина⁴⁾, которое считалось одно время гомогенной реакцией, является главным образом гетерогенным при тех условиях, при которых оно может быть измерено. Утверждение, что превращение циклопропана в пропилен⁵⁾ становится гомогенным при высоких температурах, основывается на недостаточных данных.

Поэтому мы ограничимся рассмотрением разложения азотного ангидрида и ацетона. В первой из этих реакций азотный ангидрид разлагается на кислород, двуокись азота и четырехокись азота, во второй—ацетон дает окись углерода и этан, претерпевающий дальнейшие превращения. Азотный ангидрид разлагается при обыкновенной температуре, ацетон при слабом красном калении.

1) Daniels and Johnston, J. Amer. Chem. Soc., 43 (1921) 53.

2) Hinshelwood and Hutchinson, Proc. Roy. Soc., A, 111 (1926) 245.

3) D. F. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 47 (1925) 1862.

4) Trautz u. Bhandarkar, ZS. anorg. Chem., 102 (1919) 95; Hinshelwood and Topley, J. Chem. Soc., 125 (1924) 393.

5) Trautz u. Winkler, J. pr. Chem., 104 (1922) 53.

Современное состояние теории мономолекулярных реакций может быть охарактеризовано следующим образом:

1. Перрэн¹⁾ предположил, что так как скорость мономолекулярной реакции не зависит от давления газа, и последний может быть расширен до бесконечно большого объема без изменения вероятности превращения молекулы, процесс химического изменения никоим образом не может определяться молекулярными столкновениями. Это соображение было главным основанием „радиационной теории“, развитой Мак Льюисом (W. C. Mc. C. Lewis) и самим Перрэнном.

2. Из этого положения было предложено два различных выхода. Линдеманн²⁾ указал, что обычные экспериментальные данные, относящиеся к мономолекулярным реакциям, доказывают только, что эти реакции не зависят от давления в известных пределах и не оправдывают экстраполяции до бесконечного разбавления газа. Независимость от давления в широкой, но не бесконечной области можно объяснить, не отбрасывая гипотезы о столкновениях, как причине активации. Необходимо только допустить, что молекулы приобретают и теряют энергию активации значительно быстрее, чем они реагируют. Это могло бы иметь место в том случае, если бы молекулы, для того чтобы реагировать, должны были бы не только получить необходимый запас энергии, но и находиться в подходящей фазе.

Кроме того необходимо предположить, что они переходят в эту фазу настолько редко, что до вступления в реакцию энергия активации, сообщенная им столкновением, может быть у них отнята новым столкновением. По закону распределения, постоянная доля общего числа молекул будет обладать в каждый данный момент энергией активации, каково бы ни было давление; из них некоторая доля будет реагировать, но эта доля настолько мала, что она не вызовет заметного изменения в общей концентрации активных молекул. Поэтому в широких пределах изменения давления реакция будет мономолекулярной. Однако при очень низких давлениях время между двумя столкновениями станет настолько продолжительным, что потеря „активных“ молекул в результате химического процесса не сможет считаться малой по сравнению со скоростью активации и дезактивации. Количество активных молекул не сможет поддерживаться постоянным, и константа скорости мономолекулярной реакции начнет уменьшаться. Реакция постепенно начнет приобретать характер бимолекулярной.

Христиансен и Крамерс³⁾ предложили так называемый „цепной механизм“, согласно которому продукты реакции, унося с собой первоначальную теплоту активации плюс теплоту реакции, спо-

¹⁾ Perrin, Ann. de Phys., [9] 11 (1919) 1.

²⁾ Lindemann, Trans. Faraday Soc., 17 (1922) 598.

³⁾ Christiansen u. Kramers, ZS. f. phys. Chem., 104 (1923) 151.

способны активировать столкновением следующую встречаемую ими молекулу реагирующего вещества. Этот процесс продолжается бесконечно. Нормальная доля молекул, получивших энергию активации путем столкновения, таким образом сохраняется постоянной, независимо от давления и несмотря на то, что быстрые активные молекулы удаляются в результате химической реакции, так как всякая такая потеря немедленно компенсируется активацией новой молекулы „горячими“ продуктами реакции. Поэтому химическое превращение может совершаться по закону мономолекулярной реакции, будучи по существу бимолекулярным. Согласно этой теории заметное замедляющее действие должны оказывать инертные газы и в том числе накапливающиеся продукты реакции, так как они должны отнимать энергию у вновь образующихся молекул продуктов реакции раньше, чем эта энергия сможет быть передана молекулам реагирующих веществ.

Христиансен и Крамерс принуждены сделать произвольное допущение, что продукты реакции способны отдавать свою энергию только молекулам реагирующих веществ. Такое допущение должно быть подтверждено экспериментально.

Таким образом, остаются следующие возможности:

Активация столкновением	}	Механизм Линдемана
		„ Христиансен — Крамерса
Активация поглощением	}	Простая радиационная теория ¹⁾
излучения		Расширенная радиационная теория ²⁾

Простая радиационная теория предполагает, что молекула активируется квантом монохроматического излучения, частота которого равна $\frac{E}{Nh}$, где E — теплота активации, N — число Авогадро, h — постоянная Планка. Видоизменение простой радиационной теории сводится к тому, что несколько квантов может быть поглощено одновременно или последовательно, тогда как расширенная радиационная теория полагает, что энергия активации может доставляться непрерывным рядом частот.

Мы рассмотрим эти различные возможности в связи с экспериментальными данными, относящимися к разложению азотного ангидрида и ацетона.

Простая радиационная теория терпит крушение сразу. Она предсказывает, что разложение азотного ангидрида должно зависеть от поглощения излучения в короткой инфра-красной области. В настоящее время известно, что излучение вычисленной частоты не оказывает

¹⁾ Perrin (см. 25); W. C. Mc. C. Lewis, J. Chem. Soc., 109 (1916) 796; 111 (1917) 457; 113 (1918) 471.

²⁾ Cp. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 47 (1925) 1524.

влияния на скорость этой реакции. Для ацетона вычисленная частота лежит в видимой области спектра, где ацетон не поглощает света.

Для расширенной радиационной теории нет прямой экспериментальной проверки. Мы к ней, однако, вернемся после рассмотрения механизма столкновения.

Цепной механизм в высокой степени невероятен. Хэнт и Даниельс ¹⁾ показали, что присутствие большого избытка азота не влияло на скорость разложения азотного ангидрида, даже когда упругость последнего была очень мала. Хэрст ²⁾ показал, что аргон также не влияет на скорость реакции. Скорость разложения ацетона не изменяется заметным образом от присутствия азота или окиси углерода; опыты при очень малых давлениях ацетона произведены не были.

Кроме того, не очевидно, может ли вообще работать цепной механизм в случае эндотермической реакции, как мономолекулярное разложение N_2O_5 на N_2O_4 и O . Однако пока не следует окончательно отбрасывать эту теорию.

Гипотеза Линдемана наталкивается на еще большие трудности. Хэнт и Даниельс нашли, что мономолекулярный характер разложения азотного ангидрида сохраняется при понижении давления по меньшей мере до 0,01 мм ртутного столба. Хэрст и Райдил ³⁾ подтвердили это и показали, что при очень низких давлениях константа скорости реакции стремится скорее к некоторому повышению, чем к понижению. Последнее наблюдение важно в том смысле, что оно отвергает возможное возражение — что опыты были произведены при упругости, которая была недостаточно мала для того, чтобы можно было заметить ожидаемое уменьшение константы. Увеличение константы можно объяснить тем, что при высоких давлениях происходит некоторая дезактивация молекул столкновениями с другими молекулами, уменьшающаяся при малых давлениях.

Еще важнее то, что при разложении азотного ангидрида и ацетона число реагирующих молекул во всяком случае гораздо больше того числа, которое может быть активировано столкновениями. Рассматриваемый же механизм требует, чтобы число столкновений было не только достаточным, но значительно превышало достаточное, для того чтобы поддерживать запас молекул, снабженных необходимой энергией. В случае разложения ацетона число реагирующих молекул приблизительно в 10,5 раза больше числа молекул, которые могут быть активированы столкновениями.

Можно было бы предположить, что расчеты скорости активации столкновениями основаны на ложных допущениях и количественно

¹⁾ Hunt and Daniels, J. Amer. Chem. Soc., **47** (1925) 1602.

²⁾ Hirst, J. Chem. Soc., **127** (1925) 657.

³⁾ Hirst and Rideal, Proc. Roy. Soc. A, **109** (1925) 526.

совершенно неверны. Но тот факт, что аналогичные вычисления дают столь совпадающее и удовлетворительное толкование бимолекулярных реакций, лишает это предположение вероятности. Особенно разительную противоположность представляют разложения газообразного ацетона и ацетальдегида ¹⁾. Хотя эти две реакции химически сходны и протекают в одинаковых температурных областях, первая мономолекулярна, а вторая бимолекулярна, что видно из видения давления. Это означает, что вторая определенно зависит от столкновений между молекулами. Если расчет максимальной скорости активации неправилен в применении к ацетону, то нет никаких оснований полагать, что он окажется правильным в приложении к бимолекулярной реакции разложения альдегида. Однако в этом случае максимальное число молекул, которое может быть активировано столкновениями, оказывается, как обычно, почти равным числу реагирующих молекул.

Поэтому, в общем, в настоящее время трудно отрицать, что мономолекулярные реакции действительно являются тем, чем они кажутся, а именно — изменениями отдельных молекул, независимыми от столкновений с другими молекулами. Нужно признать, что взгляды на этот вопрос быстро менялись за последние несколько лет и все еще далеки от того, чтобы быть окончательно установленными.

Поскольку можно судить в настоящий момент, некоторая обобщенная форма радиационной теории окончательно не исключается. Быть может, тот взгляд, что молекулы обмениваются энергией через посредство какого-нибудь вида теплового излучения, которое они способны поглощать или испускать, является наиболее удовлетворительным. С этой целью можно привлечь всю гамму изотермического излучения, с которым любой газ может находиться в равновесии при постоянной температуре. Это можно было бы принять без особенного обсуждения, как разумное и безобидное предположение, если бы никогда не подымался спор по поводу, очевидно, неудовлетворительной специальной радиационной теории. Специальная радиационная теория опровергается тем возражением, что освещение газа источником интенсивного излучения подходящей длины волны должно было колоссально ускорить реакцию, чего на самом деле не наблюдается. Тот взгляд, который мы здесь считаем возможным, хотя и не доказанным, по крайней мере не затрагивается этим возражением. Излучение не считается необходимым само по себе; оно только доставляет средство, которым максвеллово распределение внутренней энергии между молекулами поддерживается, несмотря на потерю активных молекул при реакции и несмотря на недостаточность столкновений для поддержания этого распределения. С этой целью привлекается изотермическое излучение, которое, находясь в равновесии с газом, может быть пре-

¹⁾ Hinshelwood and Hutchison, l. c., см. ссылку на стр. 419.

вращено во все другие формы молекулярной энергии. Мы не можем увеличить скорость реакции освещением внешним источником, так как при этом мы должны были бы одновременно увеличить все остальные виды молекулярной энергии и таким образом повысить температуру всей массы газа. Ускорение реакции в результате повышения температуры, конечно, не должно нас беспокоить. Так как излучение не должно считаться не чем иным, как внутренним переносчиком энергии, закон распределения, которым нужно пользоваться в уравнении для скорости реакции, будет иметь ту форму, которая относится к внутренней энергии молекул и не будет определяться характером излучения.

Другой вопрос — может ли обмен энергии между молекулами совершаться через посредство излучения с достаточной скоростью. Это обсуждалось несколькими авторами, но нельзя считать, что вопрос получил окончательное разрешение.

Вся проблема должна считаться в настоящее время открытой.

В случае бимолекулярных реакций $\frac{E}{RT}$ имеет, приблизительно, одинаковое значение для различных систем при температурах, соответствующих одинаковым скоростям реакций. Существуют также серьезные указания относительно такой же пропорциональности E и T для тримолекулярных реакций. Интересно, что то же правило справедливо и для мономолекулярных реакций. Теплота активации при разложении азотного ангидрида равна 24 700 кал. Константа скорости при 55° равна 0,00150. Константа скорости разложения ацетона достигает этого значения только при 562°, т. е. при абсолютной температуре в 2,55 раза высшей. В согласии с этим теплота активации ацетона значительно выше, а именно — 68 500 кал. Соответствующие значения $\frac{E}{RT}$ равны 38,0 для азотного ангидрида и 41,4 для ацетона. Ясно, что и в этом случае теплота активации играет главную роль при определении абсолютной скорости реакции; другие факторы играют относительно подчиненную роль.

ОБЩЕЕ ПРАВИЛО.

На основании вышесказанного можно сделать попытку формулировки общего правила, которое до сих пор никогда не было высказано в явной форме. Нам кажется, что оно имеет фундаментальное значение, хотя и носит лишь приблизительный характер. Константа скорости реакции может быть выражена в форме $ze^{-\frac{E}{RT}}$. Правило заключается в том, что для реакций данного типа изменения z малы по сравнению с изменениями экспоненциального члена и что поэтому приобретение энергии активации является главным фактором, опреде-

ляющим реакцию. Аналогию этому можно найти в процессе испарения, где вероятность для молекулы приобрести энергию, достаточную для испарения, определяется выражением $e^{-\frac{\lambda}{RT}}$ (λ — скрытая теплота испарения). Скорость испарения при данной температуре равна $A \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}}$.

Правило Траутона, приблизительно оправдывающееся на опыте, показывает, что для данной скорости испарения $\frac{\lambda}{T}$ одинаково для большинства веществ. Таким образом, изменения A от одного вещества к другому малы по сравнению с изменениями экспоненциального члена. Это также указывает, что приобретение энергии молекулой является не только необходимым, но и достаточным условием для того, чтобы произошло испарение.

Правило, которое мы установили для химических реакций, является приближением к тому положению, что приобретение энергии активации является не только необходимым, но и достаточным условием для того, чтобы протекала реакция. Это, может быть, не оправдывается со всей точностью, но, очевидно, справедливо с некоторым приближением.

ХАРАКТЕР ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ.

Мы уже обсуждали вопрос: активируются ли молекулы при мономолекулярных реакциях столкновениями или излучением. Экспериментальные данные как будто показывают, что они не могут достаточно быстро активироваться столкновениями. При полимолекулярных реакциях столкновения во всяком случае необходимы, участвуют ли они непосредственно в процессе активации, или нет. Так как для всех видов энергии закон распределения может быть приблизительно выражен в форме $e^{-\frac{E}{RT}}$, легко видеть, что число столкновений между молекулами, обладающими уже запасом какого-либо вида энергии, превышающим E , почти равно числу столкновений между молекулами, обладающими таким же избытком кинетической энергии перемещения. Поэтому весьма возможно и даже вероятно, что в полимолекулярных реакциях энергия активации является главным образом обыкновенной энергией перемещения, которая превращается в нужный вид внутренней энергии в момент столкновения. Однако не видно оснований, почему все виды энергии не могли бы действовать одновременно, так как между всеми видами термической энергии происходит постоянный обмен. Более подробно этот вопрос разобран в статье Толмэна¹⁾.

¹⁾ Tolman, l. c.

Влияние инертных газов и влаги на скорость газовых реакций.

Обыкновенно оно настолько мало, что им можно пренебречь. Посторонние газы, как, напр., азот, углекислота или кислород, не ускоряют и не замедляют простую бимолекулярную реакцию, напр., разложение закиси азота. Разложение азотного ангидрида также не зависит от присутствия большого избытка посторонних газов. Гриффит и Мак Киоун ¹⁾ пришли к заключению, что разложение озона несколько замедляется кислородом и слегка ускоряется аргоном, азотом и гелием.

К сожалению, в условиях их опытов реакция протекала частью гомогенно, а частью гетерогенно, что делает результат несколько неопределенным. (Применяя подходящие сосуды, можно проследить чисто гомогенную реакцию, как это показали Чэпмен и Кларк.) Однако из того факта, что константа скорости изменяется меньше, когда реакция ускоряется инертным газом, чем в отсутствии инертного газа, было сделано заключение, что ускорение нужно приписать гомогенной реакции. Гриффит и Мак Киоун предполагают, что активированные молекулы озона остаются ассоциированными в течение конечного промежутка времени, во время которого они могут столкнуться с молекулой инертного газа. Столкновение с кислородом благоприятствует разрешению комплекса снова на молекулы озона, тогда как столкновение с аргоном — разложению на продукты реакции. Величина этих эффектов незначительна. Желательно, чтобы это исследование было продолжено.

Влияние инертных газов представляет особый интерес в случае реакций, в которых два атома соединяются в молекулу, например $Br + Br = Br_2$. Герцфельд ²⁾ указал, что при столкновении двух атомов и экзотермическом образовании молекулы „рождающаяся“ молекула содержит не только первоначальную энергию обоих атомов, но также и всю теплоту, освободившуюся при реакции. Поэтому согласно Герцфельду она неспособна к длительному существованию, если она не отдаст этого избытка энергии путем столкновения с какой-нибудь другой молекулой. Так, чтобы произошла реакция $A + B = AB$, требуется не только двойной удар (столкновение) A и B , но „тройной удар“ — столкновение молекул A , B и C . Это соображение не относится к бимолекулярным реакциям типа $A + B = C + D$, так как C и D разлетаются после столкновения, при котором они образовались, унося с собой избыток энергии в кинетической форме ³⁾. Ни одна реакция из рассмотренных до сих пор не относится к тому типу,

¹⁾ Griffith and Mc. Keown, J. Chem. Soc., 127 (1925) 2086.

²⁾ Herzfeld, ZS. f. Phys., 8 (1922) 132.

³⁾ Born u. Franck, Ann. d. Phys., [4], 76 (1925) 225.

к которому применима теория Герцфельда. Примеры таких реакций найти нелегко: такие реакции как соединение этилена с хлором ¹⁾ и с бромом ²⁾ протекают на поверхностях. То же справедливо, по всей вероятности, и для соединения хлористого аммония с аммиаком ³⁾. Поэтому в этих реакциях нет никакого затруднения в отнятии теплоты реакции от „горячих“, вновь образовавшихся молекул. Соединение треххлористого фосфора с хлором ⁴⁾, дающее пятихлористый фосфор, представляет собою, правда, гомогенную реакцию, но скорость ее настолько велика, что не может быть измерена.

Единственной реакцией, допускающей проверку теории Герцфельда, является соединение атомов брома в молекулу. Скорость ее определили косвенным методом Боденштейн и Люткемейер ⁵⁾ и Боденштейн и Мюллер ⁶⁾. Инертные газы не воздействовали на нее в ожидаемом направлении; доля всего числа столкновений между атомами брома, ведущая к соединению, была мала, но не зависела от общего давления газов в системе.

В настоящее время известно, что, так как молекулы обладают не одной только степенью свободы, они могут иметь запас энергии, значительно превосходящий энергию их разложения на атомы. Поэтому, если бы теплота реакции распределялась по нескольким степеням свободы, молекула, однажды образовавшись, могла бы продолжать свое существование. Однако, так как вибрационная и ротационная энергии квантуются, мало вероятно, что тот запас энергии, который должен быть распределен, составит как раз целое число квантов. Поэтому распределение будет невозможно, если нельзя будет избавиться от разности между общей энергией и каким-нибудь целым числом квантов. В реакциях, где образуются две или три молекулы продуктов реакции, кинетическая энергия отскакивающих молекул уносит этот излишек. Когда же образуется только одна молекула, излишек энергии должен быть отдан излучением. Излучение может быть инфракрасным, небольшой частоты, с малыми квантами, трудно различимое при обыкновенных опытах. Но об этом мало что известно.

Из исследованных химических реакций гомогенные газовые реакции составляют лишь небольшую долю. Не всегда благоразумно применять к ним заключения, выведенные из совершенно других областей исследования. Неоднократно поднимался вопрос; можно ли пытаться интерпретировать с точки зрения кинетической теории реакции, которые, возможно, совсем не шли бы, если бы газы были совершенно высушены.

¹⁾ Norrish and Jones, J. Chem. Soc., 129 (1926) 55.

²⁾ Stewart and Edlund, J. Amer. Chem. Soc., 45 (1923) 1914.

³⁾ По неопубликованным наблюдениям Бэрка (R. E. Burk) в Оксфорде.

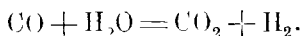
⁴⁾ H. A. Taylor, J. Physic. Chem., 28 (1924) 510.

⁵⁾ Bodenstein und Lütke Meyer, ZS.f. phys. Chem., 111 (1921) 205.

⁶⁾ Bodenstein u. Müller. ZS. Elektrochem., 30 (1924) 416.

Этот вопрос основан на недоразумении. Большинство реакций, изученных Бэкером (Baker) и другими, которые замедляются интенсивной сушкой, являются либо реакциями между веществами в различных фазах, как, например, действие серного ангидрида на окись бария, либо поверхностными реакциями — соединение аммиака с хлористым водородом может служить примером такой реакции. Фотохимическая реакция соединения водорода с хлором ¹⁾ замедляется высушиванием, но это — совершенно особый случай, представляющий аномалию почти во всех отношениях. Ни для одной простой гомогенной газовой реакции определенного порядка, молекулярная статистика которой разработана, не было доказано замедляющее влияние сушки. Оно к тому же не было бы понятно. Типичный случай торможения реакции сушкой представляет соединение аммиака с хлористым аммонием. Если не приняты совершенно исключительные предосторожности при сушке сосудов, реакция протекает с неизмеримо большой скоростью. Если стенки совершенно сухи, реакция вообще не идет. Нет правильной пропорциональности между содержанием влаги и скоростью реакции, как это должно было бы наблюдаться в случае тройного взаимодействия между NH_3 , H_2O и HCl . С другой стороны, в гетерогенной реакции такое поведение вполне понятно ²⁾; если количество воды достаточно для образования мономолекулярного слоя на стенках сосуда, наблюдается полный эффект, и любой избыток сверх этого количества (ничтожно мало) не произведет никакого дальнейшего действия.

Взрыв окиси углерода с водородом является по всей вероятности гомогенной реакцией, правда мало удобной для измерений кинетики реакции. Однако в этом примере, как и можно было ожидать, наблюдается правильная пропорциональность между содержанием воды и скоростью взрывной волны. Здесь вода играет определенную стехиометрическую роль в серии реакций, из которых первой происходит, вероятно, следующая:



В общем мы должны³ считать отрицательную критику кинетических исследований газовых реакций мало обоснованной.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ГАЗАХ.

Свет поглощается и испускается молекулами в виде квантов, размер которых определяется соотношением: энергия $= h\nu$. Освещение молекул монохроматическим светом дает нам возможность сообщить

¹⁾ Cohn und Jung, ZS.f. phys. Chem., 110 (1924) 705.

²⁾ Bowen, J. Chem. Soc., 125 (1924) 1233. Norris, Faraday Soc., Discussion on Photochemical Reactions in Liquids and Gases (1925) стр. 575. См. также ZS. f. phys. Chem., 120 (1925).

молекулам точно определенные количества энергии. Поэтому можно было бы ожидать, что существует определенное соотношение между частотой фотохимически активного света и теплотой активации. Однако все надежды узнать этим путем что-нибудь большее о механизме химических реакций оказались напрасными. Причины этого легко понять лучше всего на простом примере. Рассмотрим молекулу хлора. В ней два атома соединены так называемой неполярной связью, что по всей вероятности сводится к электронным орбитам, общим для обоих ядер. Каждый атом имеет кроме того свои собственные независимые электроны. Возбуждение молекулы светом видимой области спектра перемещает эти последние электроны на высшие квантовые орбиты. Один или другой из атомов может при этом поглотить много энергии, раньше чем связь между ними ослабнет, и молекула разорвется. Действительно, поглощенная энергия может значительно превосходить энергию диссоциации. Фотохимическое возбуждение доставляет энергию не в то место, куда нужно ее доставить, чтобы разложить молекулу. В соответствии с этой мыслью мы находим, что фотохимические кванты вообще гораздо больше обычной химической энергии активации¹⁾.

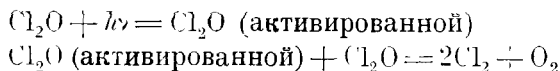
Тем не менее изучение фотохимических процессов привело к открытию ряда фактов, имеющих основное значение для химической кинетики. В большинстве случаев фотохимические реакции следуют в большей или меньшей степени закону фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Основы этого закона могут быть выражены следующим образом: а) свет поглощается молекулами в виде квантов, имеющих величину $h\nu$; б) квант света видимой области спектра — очень большая величина для одной молекулы, и если молекула, поглотившая такой квант, сразу не реагирует, то она почти наверное потеряет эту энергию, отдавши ее при столкновении, раньше чем ей удастся поглотить новый квант — процессы, в которых молекулы поглощают больше одного кванта видимого света, не встречаются никогда или очень редко, в) так как квант света — количество энергии во много раз больше среднего запаса энергии молекулы при обыкновенной температуре, мало вероятно, что эффективность света для возбуждения химической реакции будет сколько-нибудь зависеть от малых изменений внутреннего строения молекулы. Поэтому, если свет вообще способен возбудить реакцию, то весьма вероятно, что каждый квант произведет эффект. Закон Эйнштейна устанавливает, что на каждый квант поглощенного активного света возбуждается к реакции одна молекула.

Для разложения бромистого и иодистого водорода в газовом состоянии Варбург²⁾ нашел, что на каждый поглощенный квант ра -

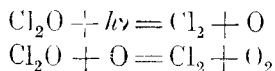
¹⁾ Bowen, *ibid.*, стр. 543.

²⁾ См. обзор Олманды (Allmand), *ibid.*, стр. 444.

лагаются две молекулы. Бауэн ¹⁾ нашел то же самое для разложения ангидрида хлорноватистой кислоты. Это объясняется допущением следующего механизма:

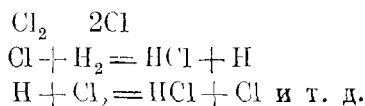


или



Образование и разложение озона приблизительно следуют закону Эйнштейна, так же как и соединение хлора с сернистым ангидридом и бромирование (C_6H_{12} ²⁾). При разложении аммиака как будто бы реагирует только одна молекула из четырех. Однако этот результат может быть не очень точным.

С другой стороны, на один поглощенный квант образуется много молекул фосгена (из хлора и окиси углерода), и на один поглощенный квант соединяются сотни тысяч молекул водорода и хлора. Реакции такого рода могут быть объяснены так называемым „цепным механизмом“. Поясним его на следующем примере:



Это — только иллюстрация. В реакции соединении водорода с хлором вода также входит в цепи реакций. Вообще говоря, имеется первоначальная фотохимическая реакция, за которой следуют чисто термические процессы. Вейгерт и Келлерман ³⁾ нашли непосредственное доказательство существования таких цепей, исследуя кинематографически состояние газа после моментального освещения искрой.

Остается открытым вопрос, не подвержены ли реактивные цепи при соединении водорода с хлором частичному влиянию стенок сосуда. Мнения по этому вопросу разделились, и решительные опыты еще не были проделаны.

Интересная переходная область между фотохимическими и термическими реакциями открыта исследованиями Карио и Франка ⁴⁾, которые освещали смесь водорода и ртутных паров светом спектральной линии ртути 2536,7 Å. Атомы ртути, возбужденные светом, при столкновениях с молекулами водорода расщепляли их на атомы или, по крайней мере, переводили их в химически активное состояние.

¹⁾ Ibid.

²⁾ Ibid.

³⁾ Weigert und Kellermann, ZS.f. physik. Chem., 10 (1923) 1.

⁴⁾ Cario und Franck, ZS. f. Physik, 21 (1922) 161.

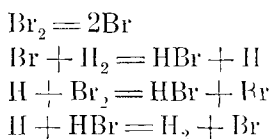
Другие опыты в этом же роде были произведены Тэйлором и Маршаллом ¹⁾, которые этим путем активировали водород и заставляли его реагировать на холоду с этиленом, окисью углерода, кислородом и закисью азота. Согласно Хэрсту и Райдилью ²⁾, эти реакции идут только в присутствии жидкой ртути, поверхность которой освещается, и следовательно принадлежат к гетерогенным реакциям. Во всяком случае не нужно упускать из виду возможность образования гидрида ртути ³⁾.

СМЕШАННЫЕ РЕАКЦИИ.

Интересный, хотя и специальный вопрос представляет роль свободных атомов в химической кинетике. Скорость разложения хлористого карбонила ⁴⁾ в области 700° пропорциональна корню квадратному из концентрации присутствующего хлора. Это дает возможность предположить, что разложение зависит от столкновений молекул хлористого карбонила с атомами хлора, так как концентрация атомарного хлора пропорциональна квадратному корню из концентрации молекулярного хлора: $[Cl_2] = k [Cl]^2$.

Норриш и Райдиль ⁵⁾ предполагают, что взаимодействие водорода с серой в газовом состоянии происходит между молекулами водорода и атомами серы, образующимися при диссоциации более сложных молекул в парах серы.

Атомы брома как будто принимают участие в очень сложном механизме соединения водорода с бромом ⁶⁾. Можно предположить, что процесс распадается на следующие стадии:



Этот механизм приводит к уравнению:

$$\frac{d[2HBr]}{dt} = \frac{k [H_2] \sqrt{[Br_2]}}{m + \frac{[2HBr]}{[Br_2]}}$$

¹⁾ Taylor and Marshall, J. Physic. Chem., 29 (1925) 1140.

²⁾ Hirst and Rideal, Nature, 116 (1925) 899.

³⁾ О механизме фотохимических реакций см. статью Э. В. Шпольского стр. 433.

Ред.

⁴⁾ Christiansen, ZS.f. physik. Chem., 103 (1922) 99; Bodenstein und Pleut, ibid., 110 (1924) 399.

⁵⁾ Norrich and Rideal, J. Chem. Soc., 123 (1923) 696, 1689, 3202.

⁶⁾ Bodenstein und Lind, ZS. f. physik. Chem., 57 (1906) 168.

где m — константа. Это уравнение было найдено Боденштейном и Линдом эмпирически, раньше чем была предложена теория процесса.

Обыкновенно подобные реакции, зависящие от совершенно специального механизма, слишком сложны для того, чтобы их можно было разложить на все промежуточные стадии и найти для каждой из них теплоту активации ¹⁾.

¹⁾ Вопрос о кинетике и механизме гомогенных реакций был предметом обсуждения на первой конференции по физико-химическим вопросам, состоявшейся в 1927 г. в Ленинграде. См. труды конференции в „Сообщениях о научно-технических работах в республике“. Вып. XXII, 1927, особенно доклад Я. К. Сыркина и дискуссия. См. также В. Кондратьев, Н. Семенов, Ю. Харитон, *Электронная химия*, 1927.