

ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ В КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ¹

К. Н. Гиттельсвуд, Оксфорд.

Кинетика реакций есть пограничная область химии и чистой физики, в которой физики и химики живут не в полном согласии. В частности, физики полагают, что химики должны производить такие решающие опыты, которые для эксперимента оказываются слишком трудными, зато химики ставят физикам такие теоретические задачи, которые являются чрезмерно запутанными. Однако в этой области сделаны успехи, так как существует множество проблем, решение которых для химиков представляется особенно важным и которые также и с чисто физической точки зрения являются весьма интересными. Речь идет здесь в особенности об условиях, при которых молекулы могут оказывать друг на друга влияние через посредство ударов или излучения.

Прежде всего я должен совершенно коротко остановиться на вопросе о том, почему именно мы думаем, что энергия молекул играет главную роль при химических процессах.

Существует множество химических реакций, которые протекают с измеримой скоростью; следовательно, в определенный момент времени молекулы обладают неодинаковой способностью к реакции. Далее, почти все реакции весьма сильно зависят от температуры и притом зависимость эта

¹ Доклад, читанный в июне 1928 г. в Лейпциге в качестве одного из цикла докладов на тему „Теория квантов и химия“. Опубликован в сборнике „Quantentheorie und Chemie“. S. Hirzel, Leipzig 1928.

выражается известным экспоненциальным законом Аррениуса. Эти два факта объясняют, исходя из допущения, что реагируют лишь так называемые „активные молекулы“, т. е. молекулы, которые получили путем соударения, абсорбции излучения или еще каким бы то ни было образом известный избыток энергии по отношению к средней ее величине. Это допущение ведет непосредственно к уравнению Аррениуса, откуда можно вычислить величину энергии активации. Эта теория активации дает нам когерентную картину химических реакций. Особенно простые условия имеют место в случае газовых реакций, где число соударений и аналогичные величины могут быть точно вычислены хорошо известными методами кинетической теории газов.

В случае бимолекулярных газовых реакций (например $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$) почти без исключения оказывается, что число молекул, реагирующих в единицу времени, равно — по крайней мере в отношении порядка величины, — числу молекул, соударяющихся в единицу времени, умноженному на фактор $e^{-E/RT}$, где E — теплота активации, которая может быть вычислена из экспериментально найденного температурного коэффициента. Так как у различных газов число соударений варьирует не слишком сильно, то получается, что при температурах, отвечающих одинаковой скорости реакции, фактор E/RT имеет почти постоянную величину. Этот результат может служить доказательством того, что в простых случаях активация является не только необходимым, но также и достаточным условием химического превращения.

Если мы обратимся к тримолекулярным реакциям, то число соударений в этом случае значительно меньше; поэтому тримолекулярные реакции, которые при данной температуре протекают с еще измеримой скоростью, связаны с соответственно меньшими теплотами активации, что, вообще говоря, подтверждается опытом.

Число ударов, которое вызывает химическое превращение, находится путем умножения числа всех ударов на простой экспоненциальный фактор $e^{-E/RT}$. Этот фактор выводится из закона Максвелла-Больцмана. Применение этой

формулы основано на допущении, что энергия молекул распределяется на две степени свободы или, точнее говоря, на два квадратичных члена. Такое допущение было бы точным, если бы представлять себе, например, механизм активации как достаточно интенсивное столкновение двух молекул. В этом случае две степени свободы были бы связаны с двумя противоположными компонентами относительного переносного движения. Хотя это и не есть единственная возможность, я хотел бы тем не менее подчеркнуть, что экспериментальная применимость простого уравнения для бимолекулярных реакций по крайней мере доказывает, что и механизм активации сравнительно прост, ибо только в том случае, когда энергия ограничена немногими степенями свободы, можно считать нашу формулу справедливой.

Из этого результата можно вывести заключение, что, вероятно, между ударом и собственно химическим превращением не протекает сколько-нибудь значительный промежуток времени. Это есть, следовательно, предположение, которое можно сделать *a priori*. В согласии с этим оказывается, что реакции, которые подчинены вышеупомянутому закону, протекают строго пропорционально квадрату давления газа, т. е. чисто бимолекулярно. Если же между активацией и превращением протекал бы значительный промежуток времени, то реакции не обнаруживали бы чисто бимолекулярного течения. Я попытаюсь это сейчас пояснить.

Допустим, что молекула путем соударения переведена в состояние с большим запасом энергии. Если энергия может распределяться на много степеней свободы, то может случиться, что молекула прореагирует лишь по истечении некоторого промежутка времени — и далее, может случиться что этот интервал окажется длиннее, нежели интервал между двумя соударениями. Таким образом имеется значительная вероятность того, что активированная молекула вновь потеряет свою энергию вследствие соударения, прежде чем она перейдет в стадию реакции. Это значит, что взаимное активирование и дезактивирование молекул будет происходить весьма быстро по сравнению с собственно законченным химическим превращением. Статистическое равновесие между

богатыми и бедными энергией молекулами будет почти независимым от исчезновения активных молекул, вследствие реакции. Скорость реакции будет в таком случае совсем иной, нежели скорость активирования, именно она будет равна: Полное число $\times$ Доля молекул, обладающих $\times$ Малая дробь.

$$\begin{array}{ccccc} \text{молекул} & & \text{достаточной энергией} & & \\ N & \times & f(E) & \times & \chi \end{array}$$

χ — есть чистый фактор вероятности.

Легко видеть, что в этом случае скорость реакции будет независима от давления, ибо естественно, что распределение энергии не зависит от давления, поскольку оно вообще не нарушается. Мы имеем, следовательно, критерий мономолекулярной реакции. Раньше думали, что газовые реакции, не зависящие от давления, — независимость от давления есть наш экспериментальный критерий мономолекулярной реакции — должны представлять собой превращение изолированных молекул. Это представление в настоящее время оказалось несостоятельным. Реакции, которые не зависят от давления и потому кажущимся образом могут не зависеть от удара (собственно говоря, они не зависят от числа ударов, но не от ударов), удобно назвать квази-мономолекулярными реакциями. Оказалось, что простые разложения протекают бимолекулярно, а разложения сложных молекул квази-мономолекулярно, как это видно из таблицы I.

ТАБЛИЦА I

Бимолекулярные	(Квази-) Мономолекулярные
Разложение 2H_2	Разложение N_2O_5
” $2\text{N}_2\text{O}$	” $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
” $2\text{Cl}_2\text{O}$	” $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$
” 2O_3	” $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
” $2\text{CH}_3\text{CHO}$	” $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$
	” $\text{CH}_3 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{CH}_3$
	” $\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_7$
	Рацемизация $\text{C}_{10}\text{H}_{13}$

При бимолекулярных реакциях мы имеем таким образом активирование и немедленное превращение: следовательно, постоянное нарушение статистического равновесия. При мономолекулярных реакциях дело обстоит совсем иначе: их признаком и является большое число степеней свободы, отсутствие превращения до тех пор, пока молекула не придет в благоприятную фазу, многочисленные дезактивирования, т. е. незначительное нарушение статистического равновесия.

Тот факт, что большое число степеней свободы играет роль при механизме активирования, обнаруживается также в другой связи. При низких давлениях свободная длина пути велика; чем ниже давление, тем становится вероятнее, что химическое превращение произойдет в промежуток между активирующим и дезактивирующим ударом. В этом случае статистическое равновесие начинает уже значительно нарушаться, и реакция прекращает следовать мономолекулярному течению. Коэффициент скорости для мономолекулярной реакции начинает зависеть от давления, что превосходно подтверждается опытом. Такой случай имеет место, например, при разложении диметилового эфира. Таким образом можно с полным правом сделать допущение, что в той области давления, где только начинается уменьшение константы скорости, число ударов как раз достаточно для того, чтобы поддержать скорость реакции. Это значит, что можно вычислить скорость активации. При всех квази-мономолекулярных реакциях эта скорость значительно больше, нежели число соударений, и притом больше в число раз, измеряемое 10 в некоторой степени. Достаточную скорость активации для разложения эфира получают только тогда, когда энергию распределяют на число квадратичных членов от 8 до 12. Для большого числа степеней свободы получается формула

$$\frac{Ze^{-E/RT} \left(\frac{E}{RT} \right)^{\frac{1}{2}n-1}}{\left(\frac{1}{2}n - 1 \right)!},$$

где Z — означает число ударов в единицу времени, а n — число квадратичных членов. (Когда энергия распределяется на

несколько степеней свободы, число активирующих ударов, вследствие огромной величины числа перестановок, увеличивается в 10 в некоторой степени раз.)

ТАБЛИЦА II

Реакции разложения или превращения	Температура одинаковой скорости реакции	Теплота активации
N_2O_5	328°	24 700 cal
$C_3H_7 \cdot N=N \cdot C_3H_7$	515°	40 900 „
$C_{10}H_{18}$	556°	43 700 „
$CH_3 \cdot N=N \cdot CH_3$	599°	51 200 „
C_2H_5CHO	792°	51 000 „
$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$	800°	58 500 „
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	812°	53 000 „
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	835°	68 500 „

Я бы хотел подчеркнуть, что таким образом существуют два независимых подтверждения сделанного нами вывода. С одной стороны, мы получили это подтверждение с чисто кинетической точки зрения из сравнения бимолекулярных реакций (простые молекулы) с квази-мономолекулярными реакциями (сложные молекулы). С другой стороны, сам закон распределения дал нам искомое доказательство.

При мономолекулярных реакциях уже нельзя ожидать строгого параллелизма между теплотой активации и температурой одинаковой скорости реакции, ибо здесь вступают в силу другие специфические факторы. Однако существует известный параллелизм, хотя и значительно менее отчетливый, нежели в случае бимолекулярных реакций (ср. табл. II).

Уже этого беглого обзора совершенно достаточно для того, чтобы убедиться, что представление о скорости реакции как о проблеме активирования является принципиально правильным.

Мы можем теперь обратиться к рассмотрению нерешенных проблем с известной степенью уверенности в том, что имеющиеся трудности — если можно так выразиться, — суть трудности плодотворные.

Первая проблема, о которой я буду говорить, связана с знаменитой реакцией разложения азотного ангидрида (N_2O_5). У всех остальных мономолекулярных реакций, которые были исследованы при низких температурах, установлено уменьшение коэффициента скорости. У азотного ангидрида, по новым исследованиям, до сих пор не удалось наблюдать это уменьшение. Если оно и происходит, то при давлениях меньших одной сотой миллиметра. При этих давлениях максимальная вычисленная скорость активации значительно меньше, нежели наблюдаемая скорость реакции, как бы велико ни было принятое число степеней свободы. Естественно возникает вопрос, каким образом получают реагирующие молекулы энергию, которой они должны обладать, так как ведь реакция на самом деле происходит.

Для того, чтобы разрешить эту трудность, можно сделать три допущения.

Во-первых, можно допустить, что при ударе вся энергия двух молекул остается у одной из них. Это допущение, которое мне представляется несколько крайним, используется Фаулером. Можно совершенно непосредственно показать, что это допущение может быть заменено другим, а именно, что диаметр молекулы для дезактивирующих ударов в несколько раз больше нежели для активирующих ударов. Диаметр молекулы в возбужденном состоянии, естественно, несколько больше, нежели в нормальном состоянии. Выражена ли, однако, эта разница настолько резко, как это необходимо предположить в данном случае,—пока еще совершенно неясно.

Теперь мы переходим ко второй возможности. Можно было бы с тем же правом допустить, что и при активации диаметр молекулы много больше того, который известным способом вычисляется из внутреннего трения и теплопроводности. Эта возможность в высшей степени интересна, на нее уже было указано и она находится в связи с целым рядом чисто физических наблюдений.

Третью возможность дает теория цепных реакций.

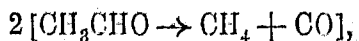
Эти возможности представляют собою значительный интерес, далеко выходящий за пределы проблемы азотного ангидрида. Поэтому я несколько остановлюсь на каждой из них.

Что касается проблемы диаметра молекулы, то при наблюдении тушения поляризованной флуоресценции ртути найдено, что атомы ртути оказывают друг на друга влияние, далеко превосходящее то, которое могут оказать атомы постороннего газа. Притом влияние это таково, что атомам ртути нужно приписать радиус, который значительно превосходит обычный радиус, вычисляемый из кинетической теории газов.

Таким образом взаимное влияние одинаковых молекул следует считать одной из основных проблем физики.

Что касается явлений флуоресценции в растворах, то известно, что в концентрированных растворах флуоресценция, вообще говоря, тухнет. Это тушение следует приписать взаимному дезактивированию молекул флуоресцирующего вещества, т. е. такому влиянию, которое молекулы растворителя не могут оказывать на молекулы флуоресцирующего вещества.

При разложении уксусного альдегида наблюдается явление, которое, по видимому, до известной степени родственно описанному. Это разложение протекает по уравнению:



т. е. бимолекулярно. Это бимолекулярное течение реакции с чисто химической точки зрения ни в коем случае не является неизбежным, как, например, в случае разложения иодистого водорода. Можно было бы поэтому ожидать, что и удары с посторонними молекулами должны бы передавать необходимую энергию активации. Экспериментально обнаружено, что удары между молекулами альдегида и водорода или азота хотя и могут вызвать разложение, однако же приблизительно в десять раз менее действенны, нежели удары между двумя молекулами альдегида. Мы имеем здесь аналогичные действия одинаковых молекул друг на друга.

Детальное обсуждение подобных вопросов с помощью новой квантовой теории представляется в высшей степени желательным и было бы, без сомнения, плодотворным.

Общий вопрос относительно специфической передачи энергии представляет для химиков выдающийся интерес. Если повидимому одинаковые молекулы обладают этим своеобразным „состраданием“, то существуют также поразительные примеры специфических физических взаимодействий несходных молекул.

В хорошо известной реакции соединения хлора с водородом молекулы хлора возбуждаются поглощением света и при этом становятся способными к реакции. Кислород оказывает совершенно своеобразное тормозящее влияние на эту реакцию. Следовательно, он должен дезактивировать молекулы хлора.

Среди вышеупомянутых квази-мономолекулярных реакций существует один особенно интересный пример. Как я уже сказал, при малых давлениях константа этих реакций падает. Убывание начинается с того момента, когда число ударов становится недостаточным для поддержания статистического равновесия. В присутствии водорода, однако, константа вновь принимает свое нормальное значение. Водород едва ли может оказать собственно химическое действие, так как ни в одном случае он не может увеличить константу до значений, превосходящих ее нормальную величину. Его действие, таким образом, должно состоять в одной только передаче энергии. Другие газы, если и обладают этой способностью, то в гораздо меньшей степени. Таким образом водород обладает специфическим активирующим действием (он должен, конечно, оказывать также соответствующее дезактивирующее действие, иначе мы бы нарушили принцип микроскопической обратимости. В случае реакции хлора дело обстоит иначе, так как там мы имеем постоянное превращение световой энергии, т. е. отсутствие термодинамического равновесия).

Теперь я должен обратиться к важному вопросу о так называемых цепных реакциях.

Допущение существования цепных реакций оказалось плодотворным в двух направлениях. Существуют фотохимические реакции, у которых на один световой квант приходится очень много прореагировавших молекул. Это отклонение от

закона Эйнштейна едва ли можно объяснить иначе, как сделавши допущение, что молекулы, образованные при первичной световой реакции, передают свою энергию активации молекулам исходного вещества и непосредственно активируют последние, создавая таким образом цепь.

То же самое допущение помогает справиться с трудностями, которые возникают в тех случаях, когда наблюдаемая скорость обычных термических реакций, повидимому, превосходит возможную скорость активации, как я уже упомянул, говоря о распаде азотного ангидрида. Путем непосредственной передачи первоначальной энергии активации, вместе с теплотой, возникшей при реакции, активируются новые молекулы, которые иначе вообще не могли бы быть активированными. Следовательно, максимальная вычисленная скорость реакции может быть помножена на сколько угодно большой фактор.

Некоторые фотохимические реакции и в особенности те, которые связаны ненормально высоким квантовым выходом, оказываются весьма чувствительными к специфическим тормозящим влияниям различных веществ. Вероятно, эти тормозящие вещества действуют потому, что они обрывают цепные реакции. Недавно Бекштром (Bäckström) нашел, что некоторые реакции, которые фотохимически протекают с большим квантовым выходом и подвержены тормозящим влияниям, чувствительны по отношению к тем же тормозящим веществам, когда они протекают чисто термически. Это может служить доказательством того, что и у химических реакций цепной механизм вообще возможен.

Христиансен и Крамерс, как известно, предложили аналогичную гипотезу цепных реакций для разрешения проблемы азотного ангидрида. Быть может, на это возразят, что гипотеза Христиансена и Крамерса поколеблена тем, что посторонние газы не тормозят разложение, между тем как можно было бы думать, что молекулы посторонних газов должны отнимать энергию у активных молекул, принимающих участие в цепи. Христиансен и Крамерс должны были сделать специальную гипотезу о том, что активные молекулы передают свою энергию лишь особым ви-

дам молекул. Можно было бы выдвинуть возражения, на которых мне нет надобности здесь останавливаться, ибо я убежден, что эти возражения, если и не отпадают, то во всяком случае гораздо менее важны, нежели можно подумать сначала.

Опыты, недавно сделанные в Оксфорде, как мне кажется, дали доказательство — или по крайней мере указание — того, что удары между активными молекулами и молекулами посторонних газов в большинстве случаев упруги — или, по крайней мере, — что существует довольно большая вероятность того, что при развитии цепных реакций активные молекулы могут выдержать большое число ударов, не теряя своей энергии активации до тех пор, пока эта энергия не будет передана соответствующим молекулам. Я позволю себе коротко сообщить об этих опытах, так как они имеют небольшое отношение и к общему вопросу. Целью опытов было изучение газовой реакции между кислородом и водородом. Медленное соединение гремучего газа подвержено сильному влиянию стенок сосуда. Эти каталитические влияния были детально изучены Боденштейном. Мы производили наши опыты модифицированным методом при температурах лишь немного более низких, нежели температура взрыва, имея в виду таким образом изолировать гомогенную газовую реакцию. При 500° реакция протекает только на стенках сосуда. Между 540° и 590° происходит реакция, очевидно, совершенно другого характера, нежели реакция на стенках; она отличается весьма сильной зависимостью от давления и высоким температурным коэффициентом. Эта реакция, вне всякого сомнения, протекает в газовом пространстве. Наиболее замечательным оказалось, однако, следующее: новая реакция, в противоположность реакции на поверхности, не ускорялась увеличением поверхности сосуда, но наоборот — весьма сильно замедлялась. Этот факт можно объяснить только исходя из допущения, что энергия, освобождаемая внутри газа, передается цепями. Когда активные молекулы достигают стенки, то они там, вследствие независимой реакции, разрушаются или дезактивируются. Таким образом увеличение поверхности обуславливает укорочение цепей, т. е.

торможение реакции¹. Таким образом вероятно, что цепи какого то характера при этих реакциях играют роль.

Теперь возникает вопрос: если цепи вообще существуют, какое влияние оказывают посторонние газы на скорость реакции?

Посторонние газы или сильно тормозят реакцию, причем это бывает тогда, когда удары с активными молекулами неупруги; или же, если удары упруги, то посторонние газы увеличивают длину пути, который проходит цепь, прежде чем она дойдет до стенки. В этом случае следует ожидать ускорения реакции. Я должен подчеркнуть, что я вовсе не хочу предсказывать результат опыта. В действительности посторонние газы вызывают резко выраженное ускорение, причем действие различных газов различно. Последовательность газов такова: He, N₂, A, H₂O, причем им соответствуют отношения 1:3:4:5. Избыток водорода и кислорода действует аналогичным образом, что сильно затрудняет применение закона действия масс. Последовательность ускоряющих действий приблизительно такая же, как и обратных коэффициентов диффузии, и соответствует, следовательно, относительному удлинению цепей.

Я не могу отыскать никакого другого истолкования этим результатам, кроме того, что в случае соединения водорода с кислородом активные молекулы не дезактивируются, когда испытывают удар с посторонними газами.

В заключение я еще упомяну о некоторых вопросах, решение которых было бы важно для химии. Английские физики думают, что все химики глупцы; быть может, то же самое думают и немецкие физики. Как бы то ни было, я хочу лишь иллюстрировать поговорку, согласно которой глупец в течение часа (а мне даже нужно для этого всего две минуты) может задать больше вопросов, нежели умный ответить в течение столетий. Итак, было бы очень важно детально разработать проблему диаметра молекулы на основании

¹ Предварительно я считаю вероятным, что цепь реакций поддерживается путем передачи энергии только что образовавшейся молекулы водорода молекуле кислорода. Основания, которые меня заставляют так думать, за отсутствием времени я не могу здесь излагать.

новой теории квантов, в особенности установить правила, которые могли бы дать какие-нибудь указания, когда и как видоизменяется „обычный“ радиус молекул.

Во-вторых, полная динамика химических „электронов связи“ помогла бы насущной потребности химиков. Так, например, при химических реакциях разложения, которые протекают термически, мы имеем дело с колебаниями ядер, а при фотохимических реакциях — с активированием электрона. Каково внутреннее соотношение между двумя этими процессами? Как активировать химическую связь?

В-третьих, в тесной связи с первым вопросом стоит вопрос о катализе „следами вещества“. Если думать вместе с Беккером, что первые следы воды действительно смещают равновесие между простыми и полимеризированными молекулами жидкости, то это смещение возникает лишь вследствие того, что прибавление совершенно минимального числа молекул вызывает значительно более сильное изменение энтропии, нежели это вообще считалось возможным. Первые молекулы постороннего вещества должны распространять свое влияние на всю систему. Признаюсь, я настроен несколько скептически: возможно, что все явление истолковано неправильно. Однако же было бы полезно знать — исходя, например, из шрёдингера облака заряда, — возможно ли вообще подобное явление.
