ГАЗОВЫЕ ВЗРЫВЫ И ТЕОРИЯ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ*

Н. Н. Семенов, Ленинград

Взрывы вообще и газовые взрывы в частности принадлежат к наиболее интересным явлениям природы. В этих явлениях особенно ярко проявляются пассивные силы химического сопротивления, с помощью которых природа защищается против разрушительного действия второго закона термодинамики. В этих явлениях можно с наибольшей ясностью наблюдать границу химической устойчивости материи против влияний температуры и давления, т. е. ту границу, при которой силы пассивного сопротивления теряют способность противостоять внешнему воздействию, и материя почти-что мгновенно переходит в формы, требуемые вторым законом.

Аналогично тому, как граница механической прочности определяется величиной сил, действующих между молекулами до разрыва (она, таким образом, связана с явлениями упругой и пластической деформации) и граница электрической прочности (пробой диэлектриков) выводится непосредственно из анализа электрической проводимости изоляторов при напряжениях, не достигающих пробивного напряжения, так же и границу химической прочности (взрывы) надо искать, изучая химические превращения,— часто бесконечно медленные—которые протекают до наступления условий, необходимых для взрыва. Как бы малы ни были скорости этих превращений, они отражают в себе то

* Доклад на VII физико-химической конференции в Ленинграде, 25 сентября 1930 г.

убывание сил химической сопротивляемости, которое приводит к взрыву при увеличении внешнего воздействия. Поэтому вопрос о природе взрывов и их причинах тесно связан с изучением кинетики реакций, часто начинающихся задолго до наступления условий, необходимых для взрыва.

В моем докладе я ограничусь лишь разбором новейшего развития теории цепных реакций, которая, быть может, прольет некоторый свет на вопросы, связанные с механизмом воспламенения газовых смесей.

В развитии химической кинетики следует различать два основных периода. Первый из них был начат работами Вант-Гоффа и Аррениуса в конце истекшего столетия. Великолепным завершением этого периода являются работы Гиншельвуда в области бимолекулярных и мономолекулярных реакций. Результаты этого периода можно сформулировать так: в реакцию вступают только те молекулы, которые, по закону распределения Максвелла-Больтцмана, обладают энергией (потенциальной или кинетической), превосходящей некоторое значение E, характерное для каждой данной реакции и называемое энергией активации. В случае реакций высшего порядка элементарный акт реакции происходит во время столкновения такой активной молекулы с некоторой другой молекулой. В реакциях первого порядка элементарный акт является результатом флуктуации энергии в самой молекуле.

Основным численным законом этого периода развития химической кинетики является зависимость между скоростью реакции и температурой, выражающаяся в следующих формулах:

$$w = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

или

$$\log w = \frac{E}{RT} + B.$$

Значение $\frac{d \log w}{d \frac{1}{T}} = -\frac{E}{R}$ должно быть по этой теории постоянным для всякой температуры. Эта классическая

теория гомогенных реакций не может объяснить целого ряда случаев, когда скорость реакции гораздо сильнее зависит от ничтожных следов примесей, чем от концентрации основных веществ (положительный и отрицательный катализ). Простая и монотонная зависимость скорости реакции от давления и температуры, даваемая этой теорией, тоже находится в противоречии с целым рядом случаев, где скорость реакции является очень сложной и часто разрывной функцией давления и температуры (границы окисления фосфора, H_2, CO и пр.). Точно так же не может быть уложен в рамки этой теории и период индукции, когда время явно входит в выражение для скорости.

При ближайшем рассмотрении оказывается, что число реакций, следующих простым законам классической теории, несравненно меньше, чем число реакций, стоящих в противоречии с классической теорией.

Необычайное разнообразие, сложность и неустойчивость этих аномалий и отсутствие всякой объединяющей теоретической мысли заставляли многих исследователей этого периода избегать этих аномалий и не вводить их в круг актуальных научных проблем. Однако, за последние несколько лет положение изменилось, и интерес к этим разнообразным и сложным процессам начал расти в геометрической прогрессии. Случилось это потому, что появилась теория способная, хотя и в очень общей и туманной форме, объединить все эти явления, самым характерным признаком которых являлось то, что они не укладывались в рамки старой теории.

Второй период в развитии химической кинетики тесно связан с этой новой теорией — теорией цепных реакций. Корни этой теории лежат в фотохимии: впервые идея цепи была введена Боденштейном (1913) при рассмотрении фотохимического образования HCl. Согласно классической эйнштейновской теории фотохимической выход реакции ν должен быть равен 1, или, если принять во внимание вторичные реакции, то должен был быть равным 2, 3, 4 и т. д., т. е. во всех случаях он должен выражаться малым и целым числом. В то же время для реакции фотохимического образования HCl число ν оказывалось равным 100 000. Другими

словами, каждый поглощенный квант вызывает 100 000 актов реакции. Такие случаи большого квантового выхода наблюдаются и для многих других реакций, если они экзотермичны. Боденштейн предположил, что первичные реакции, вызванные поглощением кванта света, являются только первым звеном в реакционной цепи. В дальнейшем мы будем обозначать через ν длину цепи и будем понимать под этим число всех вторичных реакций, вызванных появлением одного реакционного центра.

Теория Боденштейна была подтверждена с самых различных сторон и теперь может считаться абсолютно правильной.

Отметим следующее замечательное следствие этой теории: если бы ничто не заставляло цепь обрываться, она могла бы быть продолжена до бесконечности, т. е. одного начального центра было бы достаточно, чтобы заставить прореагировать всю смесь. Поэтому фактором, определяющим реакцию, является не столько давление самой смеси, сколько присутствие ничтожных примесей, вступающих в реакцию с промежуточными продуктами цепей и тем самым обрывающих цепи. Таким образом дано объяснение отрицательного катализа. На примере кислорода, играющего роль примеси, Боденштейн и его школа блестяще подтвердили это следствие цепной теории.

В 1923 г. Христиансен и Крамерс пытались приложить идею о цепях к темновым реакциям, а именно к разложению N_2O_5. В 1924 г. Христиансен пытался объяснить с помощью цепей явление отрицательного катализа в термических реакциях. В 1930 г. Бекштрем доказал на примере окисления Na_2SO_3 и бензальдегида, что реакции, образующие цепи под действием света, дают такие же цепи, когда они протекают в темноте. Таким образом, темновые реакции и фотохимические цепные реакции различаются только механизмом образования начальных звеньев реакции. В первом случае они получаются в результате поглощения кванта света, во втором — в результате столкновений между молекулами, обладающими достаточно большим запасом энергии.

Однако первые работы, касающиеся цепных реакций в темноте, не произвели большого впечатления, хотя главная идея цепной теории уже была выражена в них в самой общей форме. В 1928 г. независимо друг от друга в двух лабораториях, в Оксфорде и в Ленинграде, впервые был точно установлен и изучен целый ряд новых явлений, стоящих в резком противоречии с классической теорией, а также были поставлены основные теоретические вехи на пути развития новой теории.

Прежде чем перейти к этим новым явлениям, мы должны привести основные математические выражения цепной теории, которая, как уже было указано выше, была в основном сформулирована в работе Христиансена и Крамерса в 1923 г. Пусть будет n_0 число начальных звеньев цепи, образованных под влиянием теплового движения за единицу времени, и пусть α будет вероятностью того, что цепь не оборвется на данном звене (другими словами, α есть вероятность продолжения цепи). Тогда очень простые вычисления приводят к следующему выражению для скорости реакции:

$$w = \frac{n_0}{1-\alpha} = \frac{n_0}{\beta},$$

где β — вероятность обрыва цепи на данном звене. Классическая теория, не принимающая во внимание развитие цепей, дает:

$$w = n_0 = A_e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Таким образом, результат цепной теории отличается от результата классической только множителем $\frac{1}{1-\alpha}$. Величина этого множителя очевидно равна числу элементарных реакций в цепи или, согласно нашему обозначению, длине цепи. Заметим, что

$$\nu = \frac{1}{1-\alpha} = \frac{1}{\beta}.$$

Перейдем теперь к новым данным, полученным в начале 1928 г. и способствовавшим быстрому развитию всей области цепных реакций.

1. Роль стенок в цепных реакциях

Когда активные промежуточные продукты цепи сталкиваются со стенкой прибора, дальнейшее развитие цепи прекращается, вследствие адсорбции этих промежуточных продуктов на стенке. Другими словами, цепь обрывается при столкновении со стенкой. Так как длина цепи определяет скорость реакции, то мы впервые встречаемся здесь с тем фактором, что величина объема, в котором протекает реакция, оказывает существенное влияиие на скорость реакции. Теперь мы знаем много случаев, в которых наблюдается дезактивирующее действие стенок, и этот эффект является наиболее характерным признаком цепной реакции. Это явление тесно связано с другим, характерным для цепных реакций фактом, — с сильным каталитическим действием примеси инертных газов (например аргона, азота и т. п.).

Эти газы сами не принимают участия в реакции, но они мешают цепям диффундировать к стенкам, и тем самым удлиняют цепи, а следовательно повышают скорость реакции. Существует уже большая литература, связанная с этим вопросом. *

Если вопрос об обрыве цепей сравнительно ясен, то гораздо хуже обстоит дело с вопросом о зарождении цепей, т. е. о зарождении начальных центров. Выше мы предположили (по Христиансену и Крамерсу), что начальные звенья цепей появляются в результате теплового движения. Очень возможно, что в некоторых случаях это предположение правильно, но в других случаях оно встречает серьезные затруднения. Так например в случае горения H_2+O акт зарождения цепи повидимому связан или с расщеплением молекулы H_2 на $H+H$ (Маршалл), или с расщеп-

---

* 1927. Семенов (Окисление фосфора).

1928. Гиншельвуд (H_2+O_2).

1929. Трифонов (H_2+Cl_2).

1929. Боденштейн и Вагнер ($CO+Cl_2$), Иост и Юнг (H_2+J_2), Семенов (H_2+O_2).

1930. Бэкштрем. Окисление бензальдегида. Гиншельвуд.— Окисление PH_3. Шумахер и Шренгер. Разложение ClO_2.

лением O_2 на $O+O$, или с расщеплением H_2O на $OH+O$ (Габер и Бонгефер). Во всех этих случаях нетрудно показать (Семенов, 1929), что число n_0 не слишком мало, чтобы объяснить наблюденную величину скорости реакции. Это же повидимому относится и к реакции H_2+Cl_2, где первичный акт должен состоять в распаде Cl_2 на $Cl+Cl$. Есть и еще одно затруднение, касающееся диссоциации молекул H_2, N_2 и быть может и других; по неопубликованным еще опытам Шехтер, для такой диссоциации требуются столкновения, при которых относительная энергия частиц гораздо больше, чем энергия диссоциации. Это ведет к меньшим значениям n_0 и соответственно делает менее вероятным механизм возникновения начальных звеньев цепи в объеме.

Гораздо более вероятно предположение о возникновении цепей на стенках (Семенов, 1929, по поводу реакции H_2+O_2). Это предположение можно конкретно представить себе двояко:

1) при столкновении молекулы типа H_2 или Cl_2 со стенкой сосуда диссоциация может произойти по схеме $H_2+\text{стенка}\rightarrow(H\ \text{стенка})+H$ (Семенов и Френкель, 1928). Другими словами, за счет энергии адсорбции одного из атомов молекулы, другой атом выбрасывается в объем. Нетрудно видеть, что энергия, необходимая для расщепления молекулы, выразится через разность $D-F$, где D обозначает энергию диссоциации молекулы в объеме, а F есть энергия адсорбции атома, адсорбированного стенкой. Так как F обычно равно нескольким десяткам больших калорий, то ясно, насколько в этом случае облегчена возможность диссоциации, а следовательно и начала цепи.

2) Мы знаем, что на поверхности реакция почти всегда протекает легче, чем в объеме. В этом случае можно было бы предположить, что в отдельных актах такой поверхностной реакции теплота реакции не всегда отдается стенке, а при некоторых благоприятных условиях может быть передана какой-нибудь соседней молекуле, вызывая тем самым диссоциацию этой молекулы и вылет продуктов диссоциации в объем (1930).

К несчастью, мы до сих пор не смогли получить прямого и бесспорного доказательства такого начала цепи на стенках. Наиболее непосредственным наблюдением являются опыты Полякова (1928), который пропускал струю очень чистого водорода над нагретым палладием и получал, на расстоянии 20—30 *мм* от палладия, в холодной кварцевой трубке свечение, напоминающее свечение атомного водорода. При этом кварцевая трубка заметно нагревалась. Это явление продолжается, пока палладий не насытится водородом. К сожалению, явление это очень трудно воспроизвести, и в связи с отъездом Полякова из Ленинграда опыты прекратились в начальной стадии и поэтому нельзя быть вполне уверенным в их правильности.

Далее мы имеем очень остроумный эксперимент Беннневица и Нейманна, исследовавших вращательный момент, появляющийся на крылышках, с одной стороны покрытых катализатором. Отсутствие эффекта было интерпретировано авторами как доказательство того, что на поверхности катализатора происходит только первичный акт реакции, и что выделяющаяся при этом энергия создает цепь реакций, протекающих в объеме. Если это так, то всю теорию катализа надо перестроить на новых основаниях. В 1929 г. я пытался найти этот эффект, изучая влияние диаметра сосуда на скорость реакции $H_2 + O_2$, в присутствии в качестве катализатора палладиевой проволочки, натянутой по оси сосуда, но здесь был получен отрицательный результат. Наряду с этим прямыми, но, с нашей точки зрения, не решающими опытами, мы имеем целый ряд косвенных доводов за то, что цепи начинаются на стенке. Наиболее убедительным в этом смысле являются опыты Габера (1930), изучавшего взрыв $H_2 + O_2$ в пространстве „без стенок“, путем пересечения струй H_2 и O_2, и показавшего, что в этих условиях очень трудно добиться взрыва. Но достаточно ввести в место пересечения струй кварцевую нить, чтобы получить воспламенение при тех же условиях, которые имеют место в обычных опытах со взрывами в кварцевых сосудах. Далее, следует отметить наблюдения Гарнера, результаты которого заставляют думать, что стенки

сосуда имеют существенное влияние на условия воспламенения. Среди других косвенных доказательств мы упомянули опыты Христиансена (1929) с термической реакцией $H_2 + Cl_2$; он считает, что полученные им закономерности могут быть объяснены только в предположении, что атомы Cl, необходимые для зарождения цепи, появляются в результате диссоциации Cl_2 на стенке. Очень убедительными в этом смысле являются опыты Шумахера (1930) с термическим разложением и взрывом ClO_2; автор не только показал, что материал и состояние стенки существенно определяют скорость реакции, но смог объяснить и двойную роль стенок, с одной стороны, стимулирующих реакцию (когда на них зарождаются цепи), а, с другой стороны, замедляющих ее (когда на них обрываются цепи). К сожалению, в упомянутой работе недостает точных количественных данных, которые могли бы описать роль стенок с помощью математической формулы. Таким путем можно было бы получить надежные данные о роли стенок.

Нетрудно показать, что скорость реакции, рассчитанная на единицу объема цилиндрического сосуда, может быть представлена как функция радиуса r сосуда четырьмя различными способами, в зависимости от четырех различных предположений о роли стенок:

1. Цепи начинаются и обрываются в объеме. В этом случае w не зависит от r.

2. Цепи начинаются в объеме и обрываются на стенках — $w = kr^2$ (Семенов, Трифонов, 1929).

3. Цепи начинаются на стенках и обрываются в объеме — $w = \frac{k}{r}$.

4. Цепи начинаются на стенке и обрываются на стенке — $w = kr$.

Таким образом можно, меняя диаметр сосуда и изучая скорость реакции, совершенно точно решить поставленный вопрос. К сожалению, это до сих пор не сделано.

Длина цепи сама могла бы зависеть от температуры; число начальных центров n_0 выражается функцией $Ae^{-\frac{E}{RT}}$. Величина $1 - \psi$ является функцией $\psi(T)$. Значит,

$$w = \frac{Ae^{-\frac{E}{RT}}}{\psi(T)}$$

в то время как классическая теория дает величину $w = Ae^{-\frac{E}{RT}}$.

Коль скоро $\psi(T)$, вообще говоря, может быть любой фунцией температуры, сама идея о температурном коэфициенте реакции, характерная для классической теории, становится иллюзорной. Температурный коэфициент, выражающийся для цепных реакций через $\frac{d \log w}{d \frac{1}{T}}$, является переменной величиной, зависящей от температуры (Гиншельвуд), $H_2 + O_2$; Шумахер и Шпренгер—разложение Cl_2O). В фотохимических реакциях n_0 определяется поглощением света. Длина цепи $\frac{1}{1-\alpha}$ определяется непосредственно, как частное от деления числа прореагировавших молекул на число поглощенных квантов света. Как было показано Кистяковским (1929) и Габером, Гартеком и Фаркасом (1930) для фотохимических реакций $H_2 + O_2$ и $CO + O_2$ длина цепей быстро возрастает с температурой.

Можно показать, что новый вид зависимости скорости реакции от температуры не стоит в противоречии с основными законами термодинамики (Семенов, 1929). В 1929 г. Семеновым была дана предварительная теория роста длины цепей с температурой. В основном она сводится к следующему: отдельные элементарные реакции, связанные с развитием цепи, сопровождаются выделением энергии. Последняя в первый момент сосредоточена в продуктах реакции. Таким образом в газе создаются частички с повышенной энергией. Возьмем например цепь реакций в случае фотохимического образования HCl:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl.$$

1) $Cl + H_2 = HCl + H + 0$ Cal.
2) $H + Cl_2 = HCl + Cl + 45\,000$ Cal на моль.
3) $Cl + H_2 = HCl + H$ и т. д.

Так развивается основная цепь. Однако при каждой реакции (2) выделяется 45 000 кал. на моль. Эта энергия в первый момент целиком сосредоточивается в продуктах реакции HCl и Cl в виде ли кинетической или потенциальной энергии этих частиц. Допустим, что каждая из молекул получает по половине энергии, т. е. по 23 000 кал.

При столкновении этих богатых энергией частиц с какой-либо молекулой Cl_2 их энергии недостаточно для диссоциации Cl_2 на атомы. На это требуется 56 000 кал. Однако, если молекула Cl_2 в силу максвелловского распределения сама обладает энергией, большей 33 000 кал., то при соударении произойдет диссоциация Cl_2 на два атома, которые явятся сами начальными звеньями двух новых цепей. Таким образом происходит разветвление основной цепи. Вероятность такого разветвления определяется вероятностью того, что атомы Cl или HCl, получающиеся при реакции (2), испытывают первое столкновение с молекулой Cl_2, обладающей энергией $56\,000 - 23\,000 = 33\,000$ кал. Вероятность эта очевидно равна $e^{-\frac{33\,000}{RT}}$. Если длина основной цепи равна ν_1, то число разветвлений в ней будет $\nu_1 e^{-\frac{33\,000}{RT}}$. Длина этих вторичных цепей опять будет равна ν_1. Таким образом общее число реакций в основной цепи и цепях, созданных ее первыми разветвлениями, будет

$$\nu_1 + 2\nu_1^2 e^{-\frac{23\,000}{RT}}.$$

Каждая из вторичных цепей в свою очередь создает $2\nu_1 e^{-\frac{33\,000}{RT}}$ разветвлений с общим числом реакций $2\nu_1^2 e^{-\frac{33\,000}{RT}}$. Так как число вторичных цепей $= 2\nu_1 e^{-\frac{33\,000}{RT}}$, то общее число реакций в основной цепи, вторичных цепях и третичных цепях равно

$$\nu_1 + 2\nu_1^2 e^{-\frac{33\,000}{RT}} + 2\nu_1^3 e^{-\frac{2\cdot 33\,000}{RT}}.$$

Продолжая дальше эти рассуждения, мы найдем, что общее

число элементарных реакций в цепи, включая все ее разветвления, будет равно

$$\nu = \nu_1 (1 + 2\nu_1\gamma + 2\nu_1^2\gamma^2 + 2\nu_1^3\gamma^3 + \cdots) = \nu_1 + 2\nu_1(\nu_1\gamma + \nu_1^2\gamma^2 + \nu_1^3\gamma^3 + \cdots) = \nu_1 + 2\cdot\frac{\nu_1^2\gamma}{1-\nu_1\gamma} = \nu_1\left(1 + \frac{2\nu_1\gamma}{1-\nu_1\gamma}\right) = \nu_1\cdot\frac{1+\nu_1\gamma}{1-\nu_1\gamma},$$

где

$$\gamma = e^{-\frac{33\,000}{RT}}.$$

Пока $\nu_1\gamma$ значительно меньше 1, можно пользоваться формулой

$$\nu + \nu_1(1 + 2\gamma\nu_1) = \nu_1\left(1 + 2\nu_1 e^{-\frac{33\,000}{RT}}\right).$$

Таким образом мы видим, что общая длина цепи со всеми ее разветвлениями растет с температурой только при достаточно низкой температуре, когда разветвления практически нет: $\nu = \nu_1$.

Скорость темновой реакции для случая соединения $H_2 + Cl_2$ определяется величиной $n_0\nu$, где n_0 — число первично образующихся в единицу времени атомов Cl. Если предполагать, что атомы Cl получаются в результате диссоциации Cl_2 на атомы в объеме при соударении Cl_2 с любой другой частицей, имеющей энергию больше 56 000, то

$$n_0 = A e^{-\frac{56\,000}{RT}}$$

и

$$w = n_0\tau = A\nu e^{-\frac{56\,000}{RT}} + A\nu_1 e^{-\frac{56\,000}{RT}}\left(1 + 2\nu_1 e^{-\frac{33\,000}{RT}}\right).$$

Или, полагая $56\,000 = Q$, а $23\,000 = U$, мы получим общее выражение для скорости реакции как функцию температуры в виде

$$w = A\nu_1 e^{-\frac{Q}{RT}}\left(1 + 2\nu_1 e^{-\frac{Q-U}{RT}}\right),$$

где ν_1 не зависит от температуры. Мы получаем таким образом вместо классического закона

$$w = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

более сложный

$$w = Ae^{-\frac{E}{RT}} + Be^{-\frac{E_1}{RT}}.$$

Этот закон верен лишь для малых значений $Be^{-\frac{E_1}{RT}}$ по сравнению с единицей. В более общем виде закон выражается формулой

$$w = Ae^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{1 + Be^{-\frac{E_1}{RT}}}{1 - Be^{-\frac{E_1}{RT}}}.$$

Мы показали это на примере воспламенения фосфора, серы, PH_3, H_2, CO, где разветвление цепи легко происходит.

Однако, как мы это видели на примере $H_2 + Cl_2$, всякая цепная реакция, если она экзотермична, может давать изредка разветвление. Число этих разветвлений, а значит и величина α, растет с увеличением температуры и давления, достигая при некоторых условиях значения, равного 1. Следовательно, цепной механизм взрыва может быть распространен на все без исключения цепные реакции.

Как мы видели, скорость реакции выражается формулой

$$w = \frac{n_0}{1 - \alpha},$$

гда α есть вероятность продолжения цепи, иначе говоря, каждый акт реакции вызывает в среднем α новых цепей, эти последние — α_2 следующих и т. д. На примере реакции $H_2 + Cl_2$ мы видели, что величина α была бы равна 1, если бы цепи не обрывались на стенках прибора или в результате реакции активных центров с молекулами кислорода. Мы можем себе представить обрыв цепи еще и вследствие излучения активной молекулой энергии необходимой при продолжении цепи, а также вследствие ряда других причин. Все эти причины делают, вообще говоря, α меньшим 1. Однако, на примере $H_2 + Cl_2$ мы видели также, что иногда могут происходить процессы разветвления цепей. При этом одна элементарная реакция вызывает 3 новых. Такие случаи повышают среднюю величину α и могут при некоторых условиях привести к тому, что α сделается больше I.

В целом ряде реакций такое разветвление цепи может происходить значительно чаще, чем в случае $H_2 + Cl_2$. Так, при окислении CO механизм реакции может быть представлен в такой форме: $CO + O = CO_2^*$; $CO_2^* + O_2 = CO_2 + O + O$; $O + CO = CO_2^*$ и т. д. Каждый акт реакции при этом вызывает 2 новых активных центра (атомы O) и α может достигать значения 2. Аналогичное развитие цепи мы имеем в случае окисления паров фосфора, серы, мышьяка, PH_3 и т. д. Первый акт реакции заключается, повидимому, в расщеплении O_2 на атомы $O + O$. Хотя Габер и Бонгеффер приводят целый ряд соображений в пользу другого механизма для начала реакции, именно расщепления H_2O на $H + OH$, но мне кажется, что опыты Гарнера по воспламенению сухой и влажной смеси $CO + O_2$ этому противоречат. Какое бы из этих двух предположений ни принять за достоверное, можно утверждать, что для создания начальных центров нужна очень большая энергия, и поэтому они возникают очень редко, т. е. в нашей формуле для скорости реакции n_0 будет очень малой величиной. Поэтому, пока α хоть сколько-нибудь заметно меньше единицы, скорость реакции остается очень малой. И только, когда α совсем близко к единице, скорость реакции делается заметной и в весьма малом интервале изменения α становится практически бесконечной.

Таким образом, при

$$\alpha < 1 \qquad w = 0,$$

а при

$$\alpha \geqq 1 \qquad w = \infty$$

это есть очевидно условие воспламенения. А так как α есть функция давления p, то при давлениях, меньших некоторого p_1, реакция практически не идет вовсе, а при давлении $p \geqslant p_1$ скорость реакции становится весьма большой — происходит воспламенение.

Это удивительное явление было обнаружено нами на примере окисления паров фосфора, серы, CO и H_2 и Гиншельвудом и Диксоном на примере окисления PH_3. Численное значение величины p_1 и ее зависимости от раз-

меров сосуда, примеси инертного газа и прочих условий прекрасно согласуется с количественными результатами цепной теории (Семенов, 1927, 1928, 1929, 1930; Гиншельвуд, 1929).

Существующее еще со времени Вант-Гоффа предположение, что взрыв связан с саморазогреванием смеси, вследствие тихой реакции, которая идет до взрыва, к рассматриваемым случаям не приложимо. Дело в том, что во всех случаях воспламенение происходит при очень малых давлениях от 0,01 до 1 *мм*, и поэтому ничтожное количество превращающегося до взрыва вещества позволяет непосредственно констатировать отсутствие разогревания смеси. На первый взгляд казалось бы, что этот факт необъясним и с точки зрения цепной теории, так как вследствие большой вероятности обрыва цепей на стенках при малых давлениях и вследствие излучения энергии молекулой CO_2* в виде света α должна быть очень мала. Но не нужно забывать, что в этих случаях цепи сильно разветвлены и поэтому α может достигать достаточной величины. Также не укладывается в рамки тепловой теории установленная на опыте зависимость давления воспламенения от размеров сосуда и от примесей. Косвенным доказательством того же самого является то обстоятельство, что критическое давление взрыва p_1 очень мало зависит от температуры.

Прекрасным доказательством нетеплового характера этих воспламенений является также существование верхнего предела. Уже более ста лет известно, что кислород при давлении, большем некоторого критического, перестает реагировать с фосфором. Достаточно однако откачать кислород до критического давления, как происходит бурное воспламенение. Обычные представления химической кинетики и теплового взрыва конечно никак не могут объяснить того факта, что понижение парциального давления одного из компонентов увеличивает скорость реакции.

Между тем цепная теория, как это было показано Семеновым и Иориссеном, может объяснить этот факт.

Еще более удивительным является наличие верхнего предела воспламенения в случае $H_2 + O_2$ и $CO + O_2$, откры-

того еще Диксоном, но, так сказать, осознанного в результате работ Гиншельвуда (1930) и нашей лаборатории (1930). Этот факт также явно противоречит тепловой теории. В общей форме он может быть объяснен цепной теорией при предположении, что α сперва увеличивается с давлением, а затем начинает падать, достигая значения I при верхнем пределе давления. Однако, ответа на вопрос, почему может иметь такой своеобразный ход, мы пока не имеем. Габер производил опыты в двух скрещивающихся струях кислорода и водорода, т. е. в пространстве „без стенок". При этом оказалось, что в той области температур, где Гарнер, Гиншельвуд и мы наблюдали явление нижнего и верхнего предела, взрыв вообще не происходил. Достаточно однако было ввести в место встречи струй кварцевый стержень, чтобы получить обычное воспламенение. Этот опыт является блестящим доказательством того, что цепи зарождаются на стенках, и без стенок нет ни цепей ни цепочечного взрыва; однако вряд ли отсюда можно заключить, что явление верхнего предела определяется стенкой, как это пытается сделать Габер. Его точка зрения сводится к тому, что большое давление препятствует диффузии активных центров в объем и тем затрудняет взрыв. Отсюда — верхний предел давления взрыва. Однако для развития цепи нет никакой надобности в диффузии центров на заметное расстояние от стенок; нетрудно понять, что число зарождающихся цепей ни в каком случае не будет зависеть от давления. Что касается гибели цепей на стенках, то, как мы видели выше, при увеличении давления длина цепи сперва быстро растет с давлением, а потом перестает расти, но никогда не убывает с увеличением давления.

Таким образом, объяснение Габера следует считать маловероятным.

Не исключена однако возможность, что наличие верхнего предела связано не с основными законами цепей, а с побочными явлениями.

Нам неоднократно приходилось наблюдать, что смесь $CO + O_2$, впущенная в сосуд при давлении, меньшем верх-

него предела, очень быстро после воспламенения потухает, так что выгорает не более 5—10% газа. При откачке газа из сосуда смесь вновь воспламеняется. Другой факт относится к нижнему пределу. Если впускать смесь в пустой прибор быстрым поворотом широкого крана, то воспламенение начинает происходит при давлениях p, равных значению нижнего предела p_1, т. е. при тех же значениях, которые получаются в наиболее чистых условиях проточной струи. Если же впускать смесь очень медленным потоком через капилляр, то в случае H_2+O_2 и $CO+O_2$ (в фосфоре этого явления нет) воспламенение происходит лишь при давлениях, значительно превышающих нижний предел, а иногда (в случае $CO+O_2$) и совсем не происходит.

Первый опыт доказывает, что при реакции образуются какие-то продукты, отравляющие реакцию. Всего вероятнее, что эти продукты отравляют стенку и делают ее беспомощной в смысле зарождения основных звеньев цепи. При понижении давления смеси диффузия этих отравляющих продуктов со стенки в объем возрастает, стенка „очищается", и реакция вновь развивается. Второй опыт показывает, что при быстром впуске смеси в сосуд скорость развития цепей так велика, что стенки не успевают отравиться. При медленном впуске газа взрыву предшествует тихая реакция (при α, близком к I), которая развивается преимущественно около стенок. Около стенок создается повышенная концентрация вредных продуктов, которые отравляют стенку раньше чем в газе создаются условия взрыва (т. е. $\alpha \geqslant$ I).

Такая точка зрения легко объясняет существование верхнего предела. Действительно, чем выше давление, тем медленнее диффундируют цепи в середину сосуда, и следовательно тем больше оказывается концентрация вредных продуктов у стенок и следовательно тем быстрее идет отравление стенок. Когда давление достигает некоторого предельного значения, скорость отравления делается столь большой, что взрыв становится невозможным. Отравляющие продукты лишь очень медленно диффундируют в объем, и вместо взрыва мы получаем медленно идущую реакцию,

которая действительно и была обнаружена Гиншельвудом и нами и была подробно изучена Топлеем. Возможно, что именно этот вторичный процесс лежит в основе явления верхнего предела.

Необходимо отметить, что все это рассуждение не заключается в обычной математической формулировке теории цепей. Действительно, формула $w = \frac{n_0}{1-\alpha}$ дает скорость $= \infty$ при любом сколь угодно малом значении n_0, лишь бы α была $\geqslant 1$.

А если это так, то при условии $\alpha > 1$ взрыв произойдет независимо от степени отравления стенки, ибо всегда найдется некоторое число начальных центров n_0.

Я думаю однако, что эта формула, не учитывающая влияния числа начальных центров, недостаточна.

Мы имеем ряд фактов, указывающих на зависимость давления воспламенения от числа начальных центров, например несомненно, что воспламенение паров серы не происходит при условии $\alpha > 1$, если не образовать достаточного числа начальных центров путем ничтожной примеси озона к кислороду (Семенов и Рябинин, 1928). Этот факт ясно указывает на существенную роль числа начальных центров n_0 на условия воспламенения. Недостаточность формулы $w = \frac{n_0}{1-\alpha}$ особенно отчетливо проявляется в том, что как в случае окисления фосфора и серы, так и в реакциях $H_2 + O_2$ и $CO + O_2$ скорость реакции при горении, т. е. при условии $\alpha > 1$, хотя и довольно велика, но далека от ∞ и имеет некоторое определенное значение. Это следует также из того факта, что воспламенение $H_2 + O_2$ может быть получено при низких давлениях лишь в области температур $> 440°$. При приближении к этой температуре давление вдруг начинает быстро возрастать и наконец при температурах, лежащих ниже 440°, воспламенение вообще делается невозможным ни при каких давлениях. Этот факт легко может быть объяснен предположением, что число начальных центров уменьшается с уменьшением температуры. Сперва, пока n_0 велико, воспламенение определяется условием $\alpha = 1$, и коль скоро α мало,

зависит от температуры, критическое давление также мало меняется с температурой. Когда же n_0 делается очень малым, воспламенение затрудняется, и для его осуществления надо, чтобы α значительно превосходила 1, что вызывает резкий рост с понижением температуры критического давления воспламенения.

При этом росте давления начинает действовать указанный выше факторотравления стенок (явление верхнего предела), в результате чего ниже некоторой предельной температуры воспламенение вообще оказывается невозможным.

В пользу такой точки зрения говорит также и то, что ничтожная примесь NO_2 к горячей смеси сильно понижает критическую температуру воспламенения, снижая ее в случае $H_2 + O_2$ с 440° до 240°. Действие очевидно заключается в том, что легкость отщепления атома O от NO_2 способствует увеличению числа начальных центров реакции и тем следовательно облегчает воспламенение.

Итак, все указанные факты говорят за то, что количество начальных центров наряду с величиной α входят как-то в условиях, определяющих воспламенение.

Поставив себе вопрос, в чем же заключается неправильность формулы $w = \frac{n_0}{1-\alpha}$, я первоначально пришел к следующему выводу. Во всех своих прежних теоретических рассуждениях я вводил в величину α не только вероятность продолжения цепи в объем, но и вероятность обрыва цепи на стенке, считая, что для любого звена цепи есть определенная, одна и та же для всех звеньев вероятность столкнуться со стенкой. Вряд ли такое рассуждение правильно, так как вероятность столкнуться со стенкой для активной молекулы, находящейся, вдали от нее, ничтожно мала и, наоборот, для такой, которая находится в непосредственном соседстве со стенкой, эта вероятность близка к 1. Усреднение этой вероятности, допущенное мной в прежних работах, сводится к утверждению, ясному из рис. 1: пусть 1 есть основная цепь, а 2 и 3 цепи суть разветвления ее в звеньях „a“ и „b“. Мое прежнее утверждение сводится к тому, что ответвляющиеся цепи начинают развиваться на таком же среднем

расстоянии от стенки, что и основная цепь, следовательно цепи 2 и 3 имеют ту же длину, что и цепь 1. Вряд ли на самом деле это так. Гораздо более вероятным является допущение, что вторичные цепи начинаются на том самом месте, где они зарождаются из основной цепи, т. е. в точке „a“ и „b“, и что следовательно длина цепи 3-й меньше 2-й, а 2-я — меньше чем первая. Это можно демонстрировать рис. 2.

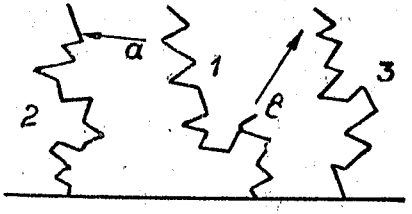

Рис. 1.

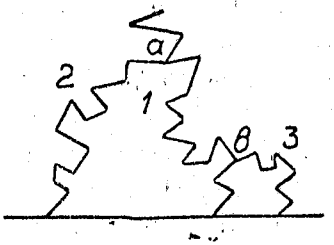

Рис. 2.

Нетрудно показать, что новое предположение приводит к формуле

$$w = \frac{n_0 (1 - \alpha^\nu)}{1 - \alpha},$$

где α есть вероятность продолжения цепи в объем, а ν — число звеньев в первой цепи на ее пути от места зарождения до стенки. При ν достаточно большом и $\alpha < 1$ эта новая формула совпадает со старой, так как α^ν мала в сравнении с 1. Однако не только при $\alpha = 1$, но и при α большем 1 новая формула не дает $w = \infty$.

Так был поставлен мною вопрос на VII Физико-химической конференции осенью 1930 г. Вопрос, следовательно, сводится к тому могут или не могут быть бесконечные цепи, когда есть обрыв их на стенках. Иначе говоря, имеется ли некоторое критическое условие типа $\alpha = 1$, когда мы получаем резкий переход от конечных цепей к бесконечным — переход от тихой реакции к взрыву. Этот вопрос был разрешен работой Бурсиана и Сорокина (1931), которые применив весьма остроумным способом уравнение диффузии к расчету цепных реакций, с полной очевидностью доказали, что мои сомнения были неверны, что цепи могут

делаться бесконечными при переходе через определенное критическое значение и что следовательно, все мои старые рассуждения остаются в силе.

А коль скоро α зависит от внешних условий и не зависит от числа начальных центров, изложенные выше экспериментальные соображения, указывающие на связь между условиями воспламенения и числом начальных центров, остаются теоретически непонятными и противоречащими теории.

Выход из этого положения намечается мной в еще неопубликованной работе о взаимодействии цепей. Чтобы яснее формулировать теорию, разберем ее на частном примере соединения водорода с кислородом.

Согласно Бонгеферу и Габеру (1929) реакция соединения $H_2 + O_2$ идет по следующей цепной схеме:

(1) $H_2 = 2H$ (на стенке и H выходит в объем).

(2) $H + H_2 + O_2 = H_2O + OH + 100$ кал.

(3) $OH + H_2 = H_2O + H$ и т. д.

Обрыв цепей происходит, например, на стенке, т. е.

(4) $H +$ стенка $= \frac{1}{2} H_2$.

(5) $OH +$ стенка $= \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} O_2$.

Что касается разветвления цепи, то здесь ясности нет. Я предполагаю следующий механизм разветвления цепи. Большая энергия выделяющаяся при реакции (2), сосредоточивается в продуктах ее H_2O и OH. Таким образом мы получаем возбужденную молекулу H_2O^*, которая лишь после большого числа столкновений теряет свое возбуждение, превращая энергию возбуждения в общий взрыв газа, согласно реакции (6) $H_2O^* + 14 = H_2O + 14$. Если молекула H_2O^* прежде чем она потеряет свою избыточную энергию встретится с другой молекулой H_2O^*, то теоретически возможна следующая реакция (7) $H_2O^* + H_2O^* = H_2O + H + OH$, т. е. реакция, связанная с появлением двух новых начальных звеньев цепи, т. е. связанная с разветвлением цепи. Концентрация молекул H_2O^*, а значит и вероятность разветвления цепи будет естественно зависеть от общей скорости реакции, т. е. от числа начальных центров (атом H), иначе говоря, от скорости реакции (1).

А значит α будет зависеть от числа начальных центров n_0 и следовательно в условии воспламенения $\alpha = 1$ войдет число. Чем меньше n_0, тем труднее будет воспламенение, что и следовало доказать. Я думаю, что развитие этой теории взаимодействия цепей будет весьма плодотворно, особенно для теории горения и детонации.

Новая формулировка, точно так же как и старая, остается совершенно беспомощной перед явлениями периода индукции, протекающего между началом реакции и самим взрывом. При взрыве обычных газовых смесей период индукции часто измеряется минутами, а период полного развития каждой цепи не может быть больше, чем 0,1 *сек*. Еще более удивительны периоды индукции при взрывах, происходящих под влиянием внешнего воздействия. Так например, при воспламенении серы от примеси озона, период индукции достигает одной минуты. При воспламенении сенсибилизированной смеси $H_2 + O_2$, подверженной действию света (Габер и Гартек), взрыв наступает через несколько минут после прекращения свечения.

Есть однако еще более удивительные примеры периодов индукции, длящихся несколько часов. Так Шумахер (1930) наблюдал, что ClO_2 при определенных условиях взрывает через полчаса после того, как температура его достигла температуры взрыва, Рогинский со своими сотрудниками наблюдал, что нитроглицерин и троттил в замкнутых сосудах взрываются спонтанно через несколько часов после нагревания, причем величина периода индукции — точно определенная для каждой температуры.

Все эти факты показывают, что в механизме взрывов есть что-то, чего мы до сих пор не понимаем. Химики называют это старым термином автокатализ. Думаю, что в общем они правы. При такой реакции взрывчатых веществ очевидно образуются какие-то продукты (например уже упомянутый NO_2), которым при благоприятных условиях легче начать цепь, чем основному веществу. Говоря формально, образование таких продуктов уже есть начало образования цепи. Но поскольку эти продукты начинают цепь не сразу после их образования, а чаще через более

или менее долгий промежуток времени, мы приходим к следующим выводам:

1. При образовании таких автокатализирующих веществ, вторичные цепи могут начаться в любой точке объема, а потому формула

$$w = \frac{n_0}{1-\alpha}$$

остается в силе.

2. Развитие скорости реакции определяется не развитием одной цепи, а временем, протекающим между возникновением автокатализирующей молекулы и моментом, когда сама собой начинается цепь реакции. Если γ (> 1) есть среднее число автокатализирующих молекул, возникающих при развитии каждой молекулярной цепи, то скорость реакции „w", как функция времени, дается формулой

$$\lg w(t) = n_0 \gamma^{\frac{t}{\tau}}.$$

Для взрыва необходимо, чтобы скорость реакции достигла некоторой определенной величины w_1, которая должна быть достаточно большой. Время T_1, протекающее с момента начала процесса до того момента, когда w делается равным w_1 и будет периодом индукции. Очевидно, оно будет тем больше, чем больше τ.

Все эти соображения показывают, как сложна картина воспламенения, и как много нужно еще работать, чтобы внести в нее полную ясность. Тем не менее мы видим также, что цепная теория является надежным инструментом, обладая которым, мы можем не бояться трудностей и надеяться, что недалеко то время, когда мы будем в состоянии изучить подробно природу воспламенения и взрывов. При изучении технических взрывов, происходящих при достаточно высоких давлениях, мы не можем также пренебрегать результатами тепловой теории взрывов. При больших давлениях и температурах n_0 становится весьма значительной величиной. Конечно, и скорость реакции

$$w = \frac{n_0}{1-\alpha}$$

тоже достигает значительной величины, ибо $\alpha < 1$. Теплота, развивающаяся при реакции, нагревает смесь и увеличивает n_0, а следовательно и w. Если теплоотвод наружу не компенсирует развивающегося при реакции тепла, то смесь начинает прогрессивно разогреваться. Такое быстрое саморазогревание смеси и очень быстрый рост скорости реакции могли бы привести к взрыву, если бы было $\alpha < 1$. Следует заметить, что тепловой взрыв теоретически возможен для каждой экзотермичной реакции, даже если она и не связана с образованием цепей. Но, если разобрать этот вопрос внимательно, то нетрудно заметить, что только в случае очень быстрого роста скорости реакции с температурой можно получить нарастание скорости реакции, достаточно быстрое для взрыва. Таким образом для теплового взрыва необходимо, чтобы температурный коэфициент реакции или значение энергии активации E было очень большим; но скорость реакции задается выражением

$$Ae^{\frac{-E}{RT}},$$

в котором чем больше E, тем меньше значение $e^{\frac{-E}{RT}}$. Для взрыва необходимо не только большое значение, но и большое абсолютное значение скорости реакции, т. е. больше значение A. Краткое вычисление показывает, что значение A в этом случае ненормально велико, гораздо больше, чем оно должно быть согласно теории бимолекулярных и мономолекулярных реакций. Только введение теории цепей может сохранить за A значения, требуемые опытом.

Согласно этому все взрывные реакции, кинетика которых изучена, оказались цепными реакциями (Гиншельвуд, 1928, 1929, 1930). Хорошим доказательством присутствия цепей в случае взрывов углеводородов является действие антидетонаторов. Согласно теории Эггертона (1928) действие их легко может быть объяснено обрывом реакционных цепей.

В заключение я позволю себе сказать несколько слов насчет механизма воспламенения холодных газовых смесей.

Известно, что искра воспламеняет газ только в том слу-

чае, когда давление газа превосходит определенную критическую величину. Ковальским были сделаны несколько опытов для исследования зависимости критического давления от температуры при различных мощностях искры (мощность определялась емкостью конденсатора, при разряде которого получалась искра). Были получены следующие серии кривых (1, 2, 3, 4) по порядку нисходящей мощности искры (рис. 3). Кривая представляет собой обычную кривую самовоспламенения смеси, снятую в той же самой установке.

Первое замечательное обстоятельство — это плавный переход нижней ветви кривой самовоспламенения в систему

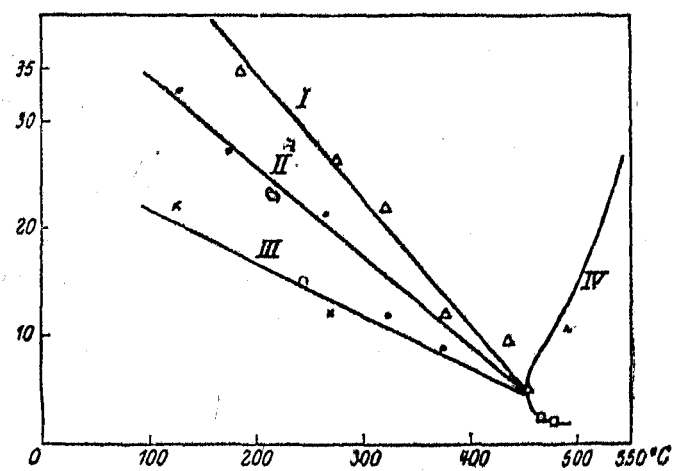

Рис. 3.

кривых искусственного воспламенения. Мы упомянули выше, что в точке T_k само воспламенение прекращается, так как тепловое движение не производит начальных центров в количестве, достаточном для развития взрыва.

Из этой теории можно заключить, что взрыв мог бы наступить, если бы искусственно создавались начальные центры. Искра создает эти центры, и в этом заключается ее действие. Чем меньше мощность искры, тем, как видно, выше критическое давление. Этот результат подтверждает данную нами новую формулировку теории цепного воспла-

менения, согласно которой чем меньше n_0, тем большее давление необходимо для осуществления взрыва.

Интересно отметить, что в отличие от явления самовоспламенения при воспламенении искрой не существует верхнего предела давления. Это доказывает правильность габеровского предположения, что верхний предел связан с спонтанным возникновением цепей на стенках. При искусственном воспламенении центры появляются в объеме, а потому верхнего предела не существует.