

539.175

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

В. Н. Кондратьев

1. РАДИКАЛЬНЫЕ, ИЛИ ХИМИЧЕСКИЕ, ЦЕПИ

Цепные химические реакции были открыты в 1913 г. М. Боденштейном¹, который установил, что квантовые выходы ряда изученных им фотохимических реакций выражаются очень большими числами. Так как, согласно фотохимическому закону Штарка — Эйнштейна², на каждый поглощенный квант должны были реагировать не более 1—2 молекул, Боденштейн заключил, что за первичным фотохимическим актом следует длинная цепь химических превращений, протекающая с участием большого числа молекул исходных веществ, что и определяет величину квантового выхода.

Для дальнейшего развития цепной теории химических реакций решающее значение имел предложенный В. Нернстом³ механизм открытой Боденштейном, впоследствии детально им изученной, реакции хлора с водородом. Согласно механизму Нернста, давно уже являющемуся общепризнанным, активные центры этой реакции представляют собой свободные атомы хлора и водорода, т. е. валентнонасыщенные частицы, возникающие в ходе реакции.

Следующим важным этапом в развитии цепной теории было открытие разветвленных цепных реакций Н. Н. Семеновым и К. Хиншельвудом⁴). Теория разветвленных реакций впервые наиболее четко была сформулирована в статье Семенова⁵ и позднее в его книге «Цепные реакции»⁴.

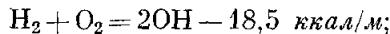
Согласно этой теории разветвленная цепная реакция осуществляется следующими элементарными стадиями: зарождение, продолжение, разветвление и обрыв цепей.

Огромное число работ, выполненных с момента открытия разветвленных цепных реакций по настоящее время, убедительно показало, что как простые, так и разветвленные цепные реакции осуществляются через валентнонасыщенные частицы — радикалы, как это было принято Нернстом для реакции хлора с водородом. Поэтому механизм цепных реакций обычно называют радикальным или химическим механизмом. С точки зрения этого механизма зарождение цепей представляет собой процесс образования свободных радикалов (в частности, атомов), возникающих термическим, каталитическим, фотохимическим или иным путем. В процессе продолжения цепей вступающий в реакцию молорадикал заменяется другим монорадикалом, что обеспечивается законом сохранения валентности при такого

¹) Литературу см. в книге Н. Н. Семенова «Цепные реакции»⁴.

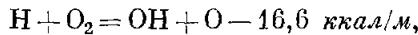
рода процессах. В отличие от этого, разветвление радикальной цепи всегда связано с увеличением свободной валентности, когда, например, вместо одного вступающего в реакцию монорадикала возникают три новых. Наконец, обрыв цепей происходит, когда радикалы рекомбинируют, присоединяются к той или иной молекуле, образуя неактивную частицу, или адсорбируются на стенке.

Примером разветвленной цепной реакции может служить наиболее детально изученная реакция окисления (горения) водорода. Зарождение цепей в данном случае может быть обусловлено гомогенным процессом

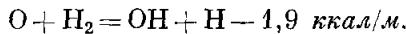


однако есть основания предполагать, что цепи в реакции окисления водорода зарождаются на стенах реакционного сосуда⁶. Зарождение цепей представляет собой наиболее медленный процесс, что обусловлено его большой эндотермичностью и является причиной того, что некатализическое (гомогенное) окисление водорода осуществляется только при повышении температуры ($T > 700^\circ \text{K}$).

Следующим по трудности протекания является процесс разветвления

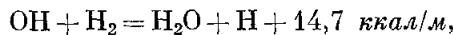


за которым следует быстрый процесс



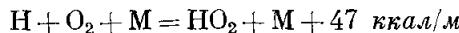
В результате первого из этих процессов вместо монорадикала H возникают монорадикал OH и бирадикал O, который, вступая в реакцию с H₂, «разменивается» на два монорадикала — OH и H. Таким образом, в итоге обоих этих процессов ценою затраты 16,6 + 1,9 = 18,5 ккал/м образуются два избыточных монорадикала, т. е. свободная валентность увеличивается на две единицы.

Продолжение цепи в рассматриваемой реакции обусловлено процессом



скорость которого определяет суммарную скорость реакции.

Наконец, обрыв цепей в отсутствие посторонних примесей при низких давлениях (мм рт. ст.) определяется адсорбцией активных центров (H, O, OH) на стенах реакционного сосуда и при давлениях в десятки мм рт. ст. и выше процессом



(M — любая частица), в результате которого весьма активный атом H превращается в мало активный радикал HO₂.

Характерной особенностью разветвленно-цепных реакций является наличие пределов воспламенения. Так, например, в случае богатых смесей H₂ — O₂, когда обрыв цепей на стенах в основном обусловлен адсорбцией атомов H, условие воспламенения смеси можно записать в виде

$$\frac{d(H)}{dt} \geq 0.$$

Допуская стационарность концентраций O и OH, т. е.

$$\frac{d(O)}{dt} = 0, \quad \frac{d(OH)}{dt} = 0,$$

и пренебрегая скоростью зарождения цепей, условие пределов воспламенения

$$\frac{d(H)}{dt} = 0$$

в кинетической области можно записать в виде

$$p^2 - 2ap + b = 0,$$

где величина a представляет собой отношение констант скорости разветвляющегося процесса $H + O_2 = OH + O$ и процесса объемного обрыва цепей $H + O_2 + M = HO_2 + M$ и величина b — отношение констант скорости гетерогенного и гомогенного обрывов цепей, умноженное на отношение полного давления смеси к парциальному давлению кислорода. Обе величины a и b являются функциями температуры. Таким образом,

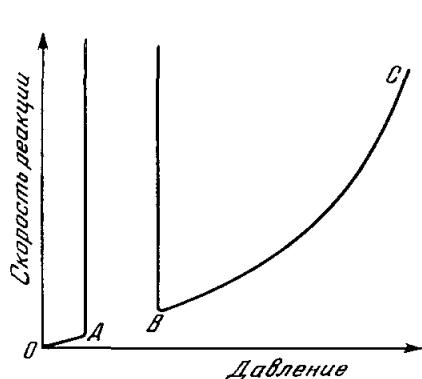


Рис. 1. Пределы воспламенения смеси водорода с кислородом (по давлению) при постоянной температуре³⁶.

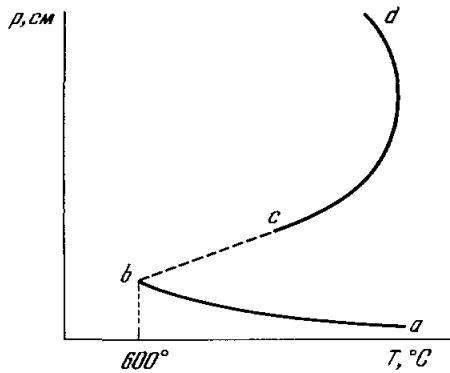


Рис. 2. Три предела воспламенения смеси $H_2 + O_2$ согласно³⁷ (на основании данных³⁸ и³⁹ — участок ab и⁴⁰ — участок cd).

для каждой температуры из предыдущего квадратного уравнения мы получим, вообще говоря, два предельных давления: p_1 (нижний, или первый, предел) и p_2 (верхний, или второй, предел). Горение при данной температуре возможно только при давлениях, удовлетворяющих условию

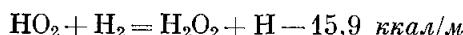
$$p_1 \leq p \leq p_2.$$

Зависимость p_1 и p_2 от температуры такова, что при понижении температуры они стремятся к общему пределу a . Таким образом, на диаграмме p, T мы имеем характерный полуостров воспламенения. Мы полуострова отвечает давлению $p = a$ и температуре, определяемой условием $a^2 = b$.

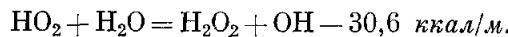
При больших давлениях наблюдается третий предел воспламенения, характеризующийся давлением $p_3 \gg p_1, p_2$. Условие воспламенения на третьем пределе обычно определяется тем, что вследствие большого давления смеси скорость реакции такова, что выделяющееся тепло не успевает отводиться. Это приводит к быстрому повышению температуры и воспламенению смеси. Поэтому воспламенение на третьем пределе получило название теплового воспламенения или взрыва (рис. 1—3).

Однако воспламенение водород-кислородных смесей на третьем пределе возможно также и в изотермических условиях⁷ (подобное в этом отношении воспламенению на первом и втором

пределах). В этом случае воспламенение обусловлено превращением малоактивного радикала HO_2 в активные H и OH в процессах⁸



и



Наличие трех пределов воспламенения (по давлению) является характерным признаком разветвленно-цепной реакции. В отличие от нее, в тех случаях, когда разветвления отсутствуют (простая цепь), наблюдается только один предел воспламенения, который является тепловым. Примером такой реакции может служить реакция хлора с водородом.

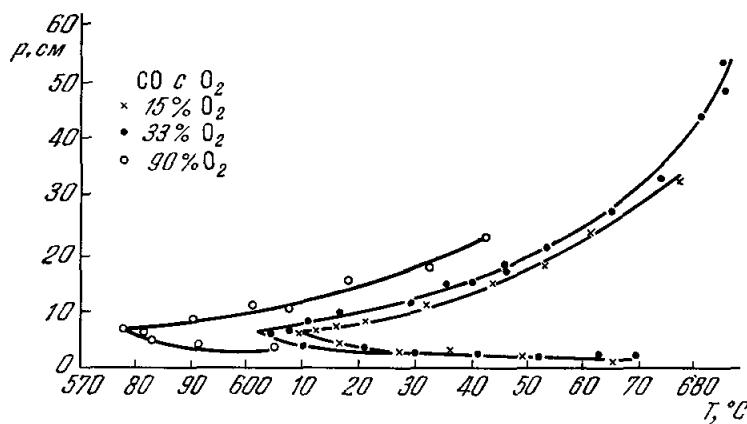


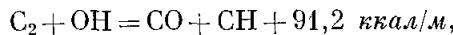
Рис. 3. Пределы воспламенения смесей CO и O_2 ³⁷.

Наряду с открытием разветвленных цепных реакций Семенов разработал теорию гетерогенного обрыва цепей, теорию пределов воспламенения, теорию цепного и теплового взрыва⁴. Это явилось выдающимся вкладом в учение о химическом процессе, теоретическое значение которого и его исключительно большое значение для практики трудно переоценить.

2. ОБМЕН ЭНЕРГИЕЙ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОЛЕКУЛ

В теории радикальных цепных реакций молчаливо принимается, что все вступающие в реакцию частицы обладают энергией, равномерно распределенной между всеми степенями свободы. Между тем всякая химическая реакция неизбежно сопровождается парушением равновесного распределения энергии, которое может быть обусловлено двумя факторами. Первый из них заключается в уменьшении концентрации наиболее богатых энергией молекул, потребляемых реакцией. Этот фактор наиболее ярко проявляется в эндотермических процессах, в частности в процессах термической диссоциации молекул. Вторым фактором, приводящим к нарушениям равновесного распределения энергии в ходе химической реакции, является выделение энергии в экзотермических звеньях, распределяющейся между молекулами продуктов экзотермических процессов. Имея в виду экзотермические химические реакции, каковыми являются практически все цепные реакции, в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением влияния на кинетику и механизм цепной реакции только этого второго фактора.

В настоящее время известно много прямых экспериментальных данных, позволяющих судить о характере первичного распределения энергии в продуктах экзотермических процессов. Так, например, измерение⁹ «поступательной температуры» по допплеровскому уширению линий испускания радикала CH в разреженных кислородных пламенах ацетилена, образующегося в процессе



дало 4000°K при теоретической максимальной температуре пламени $2500-2800^\circ \text{K}$. Отсюда можно заключить, что электронновозбужденные радикалы CH *), возникающие в пламени ацетилена, имеют энергию поступательного движения приблизительно в 1,5 раза превышающую среднюю тепловую энергию.

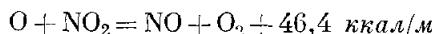
Измерения распределения интенсивности вращательных линий в спектрах испускания или поглощения пламен показывают, далее, что вращательная энергия частиц, возникающих в экзотермических процессах, часто также значительно превышает среднюю тепловую энергию. Так как измеренное распределение интенсивности обычно отвечает Больцмановскому закону, представляется возможным характеризовать вращательную энергию молекул их «вращательной температурой». В качестве примера возьмем «вращательную температуру» гидроксила в спектре испускания ацетилено-кислородных пламен. Измеренная Гейдоном и Вольфгардом¹⁰ при различных давлениях смеси (в диапазоне от 1 атм до 1,5 мм рт. ст.), вращательная температура электронновозбужденного гидроксила **), по-видимому, возникающего в процессе



оказалась увеличивающейся с понижением давления от 5400°K при 1 атм до 8750°K при 1,5 мм рт. ст. (максимальная температура пламени при 1 атм равна 3400°K ; при меньших давлениях она соответственно ниже). Учитывая обмен вращательной энергией при столкновениях гидроксила с другими молекулами, а также тушение хемилюминесценции, можно показать, что отвечающая максимальной «вращательной температуре» (8750°K) энергия должна быть близкой к вращательной энергии, получаемой возбужденным гидроксидом в момент его образования. Эта энергия (пропорциональная «вращательной температуре»), таким образом, оказывается в три и более раз превышающей среднюю энергию вращения OH при температуре пламени.

Спектроскопические исследования пламен показывают, что колебательная энергия молекул в зоне реакции также часто значительно превышает равновесную энергию при температуре пламени. Так, например, измерения относительной интенсивности полос гидроксила, отвечающих $v' = 0,1$ и 2 (v' — колебательное квантовое число верхнего состояния) в спектре испускания разреженного пламени водорода¹¹, дали значения, отвечающие интенсивности при 9000°K (температура пламени 1000°K).

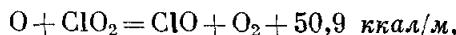
Наглядное доказательство возбуждения высоких колебательных уровней в ходе химической реакции дают исследования спектров поглощения, а также вращательно-колебательных спектров испускания вновь образующихся молекул. Так, например, в спектре поглощения молекулярного кислорода, образующегося в реакциях



*) Энергия возбуждения 66,2 и 74,2 ккал/м.

**) Энергия возбуждения 93,4 ккал/м.

и



Норриш с сотрудниками¹² обнаружил интенсивные полосы, связанные с переходами с колебательных уровней $v'' = 4, 5, 6, 7$ и 8 , не наблюдающиеся при обычных условиях вследствие ничтожно малой концентрации молекул O_2 в этих состояниях. Из этих данных следует, что колебательная энергия, приходящаяся на долю образующейся по указанным выше реакциям молекулы O_2 , может достигать соответственно 74 и 67% теплоты реакции.

Еще большее количество энергии в форме колебаний уносит молекула гидроксила, образующаяся в процессе

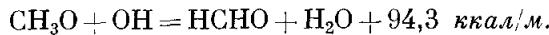


Эта реакция впервые была привлечена¹³ для объяснения происхождения вращательно-колебательных полос испускания гидроксила, наблюдающихся в спектре ночного неба¹⁴. Позднее эти полосы были обнаружены также в реакции атомов H с озоном в лабораторных условиях¹⁵. Как в спектре ночного неба, так и в лабораторных условиях наблюдаются полосы, отвечающие переходам с уровня $v'' = 9$ и более низких уровней, из чего следует, что молекулы OH , возникающие в процессе $H + O_3 = O_2 + OH$, имеют колебательную энергию, достигающую 75,0 ккал/м ($v'' = 9$), т. е. 98% теплоты реакции.

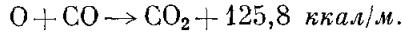
В большом числе случаев в спектре хемилюминесценции наряду с вращательно-колебательными полосами наблюдаются полосы и линии, связанные с электронным возбуждением продуктов реакции и промежуточных веществ, свидетельствующие о возникновении электронновозбужденных частиц в ходе реакции. Выше мы упоминали об электронновозбужденных радикалах CH и OH , наблюдающихся в пламенах ацетилена. Приведем еще следующие примеры.

При реакции атомов H с озоном при давлении в несколько $мм$ рт. ст., кроме упоминавшихся выше вращательно-колебательных полос OH , обнаружены полосы O_2 , связанные с электронным переходом $1\Sigma_g^+ \rightarrow 3\Sigma_g^-$ ¹⁶. Электронновозбужденная молекула O_2 (энергия возбуждения 37,7 ккал/м) при этом возникает в процессе $H + O_3 = O_2 + OH$.

Для спектра холодных пламен характерно испускание электронных полос формальдегида, энергия возбуждения которых составляет около 80 ккал/м. Как недавно было показано Шляпинтохом с сотрудниками¹⁷, процессом, с которым связано возбуждение этих полос, является процесс



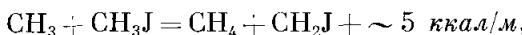
Укажем еще на спектр пламени окиси углерода, содержащий полосы электронновозбужденных молекул CO_2 , возникающих в процессе



Измерения абсолютной интенсивности спектра кислородного пламени, горящего при давлении около 100 $мм$ рт. ст. и температуре около 1000°К¹⁸, показали, что при этих условиях на каждые 125 образующихся молекул CO_2 возникает одна возбужденная молекула. Измеренная интенсивность оказывается неизмеримо больше интенсивности равновесного излучения при температуре пламени, что находится в прямой связи с неравновесностью концентрации атомов O в пламени, в тысячи раз превышающей их равновесную концентрацию.

Молекулы, обладающие избыточной энергией, естественно, легче вступают в химическую реакцию по сравнению с молекулами, энергия

которых равна средней тепловой энергии. Об этом свидетельствуют многочисленные случаи возникновения «горячих» частиц при фотохимических реакциях. Здесь мы ограничимся только следующим примером. При фоторасщеплении CH_3J ртутной линией 2537 Å возникают «горячие» радикалы CH_3 , что следует из независимости от температуры (в области температур 40—100° С) скорости образования метана в этой реакции¹⁹. Действительно, так как процесс



ответственный за образование метана в данных условиях, в случае «холодного» CH_3 имеет энергию активации около 10 ккал/м²⁰, нужно было ожидать увеличения более чем в 10 раз скорости образования CH_4 при повышении температуры от 40 до 100° С. Независимость скорости образования CH_4 от температуры свидетельствует, следовательно, о том, что в фотохимической реакции образуются «горячие» радикалы CH_3 , значительно более активные, чем обычные радикалы.

Из всего сказанного яствует, что допущение равновесности распределения энергии в реагирующей системе, исключающее участие в реакции возникающих в ее экзотермических звеньях богатых энергией («горячих») частиц, вообще говоря, можно считать справедливым только в тех случаях, когда время реакции (в расчете на одну частицу) превышает время тепловой релаксации. Если же последняя не успевает следовать за реакцией, в реагирующей системе накапливаются богатые энергией частицы, которые могут оказать существенное влияние на кинетику и механизм реакции. Роль этого энергетического фактора с наибольшей ясностью выступает в так называемых энегетических цепях.

3. РАДИКАЛЬНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

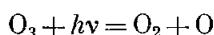
Энергетический фактор впервые был привлечен Боденштейном²¹ (1916 г.) для объяснения цепного характера фотохимической реакции хлора с водородом. А именно, он полагал, что роль первичных активных центров в этой реакции играют электронновозбужденные молекулы хлора: реагируя с молекулами водорода, они дают возбужденные молекулы продукта реакции HCl , которые, сталкиваясь с молекулами хлора, могут передавать им свою энергию, в результате чего происходит регенерация активных (возбужденных) молекул хлора. Однако предложенный Боденштейном энергетический механизм реакции хлора с водородом, как противоречащий спектроскопическим данным, оказался несостоятельным и уступил место предложенному Нернстом радикальному механизму.

Представление об активных центрах реакции как о богатых энергией валентнонасыщенных молекулах мы встречаем также в работе Христиансена и Крамерса²², в которой делается попытка применить цепные представления для объяснения большой скорости мономолекулярных реакций. При этом Христиансен и Крамерс предполагали, что продукты реакции, обладающие избыточной энергией, способны передавать эту энергию молекулам исходного вещества: в результате возникают новые активные молекулы и реакция развивается цепным путем (энергетическая цепь). Однако представление об энергетических цепях не нашло подтверждения в последующем развитии химической кинетики.

И только в сравнительно недавнее время в связи с усилившимся интересом к цепным реакциям в области высоких температур, для которых характерными являются большие количества энергии,

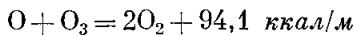
содержащиеся в реагирующей системе, и как следствие этого большие концентрации богатых энергией частиц, вновь был поднят вопрос об энергетических цепях ²³. Так как, однако, высокая температура благоприятствует также диссоциации молекул на свободные атомы и радикалы, прежде всего нужно ожидать, что для развития цепей в условиях высоких температур должны быть существенны оба фактора: фактор энергетический и фактор химический, или радикальный. Другими словами, при температурах, когда время тепловой релаксации больше времени реакции (в расчете на один элементарный акт), наиболее вероятными нужно считать смешанные радикально-энергетические цепи.

До последнего времени единственным примером таких реакций была фотохимическая реакция разложения озона ультрафиолетовым светом ($\lambda < 2500 \text{ \AA}$). В этом случае в первичном фотохимическом акте

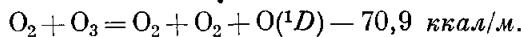


возникает электронновозбужденный (метастабильный) атом О в состоянии 1D (энергия возбуждения 45,4 ккал/г-атом). Участием и регенерацией атома О (1D) и объясняется то, что квантовый выход этой реакции достигает ²⁴ 8, в то время как фотохимическое разложение озона в видимом (оранжевом) свете, когда в первичном акте возникают атомы О в основном состоянии (3P), протекает с квантовым выходом ²⁵ 2.

При взаимодействии атома О (1D) с молекулой озона по схеме

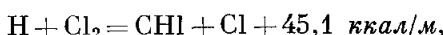


выделяется $94,1 + 45,4 = 139,5 \text{ ккал/м}$, т. е. в среднем на каждую молекулу кислорода 70 ккал/моль. Этой энергии оказывается достаточно для реакции продолжения цепи



Таким образом, в данном случае цепной механизм реакции обеспечивается атомами О, находящимися в электронновозбужденном состоянии и обладающими избыточным запасом энергии молекулами О₂. Согласно Норришу ²⁶ этими молекулами являются колебательновозбужденные молекулы, согласно Семенову ²⁷ — электронновозбужденные молекулы в состоянии ${}^3\Sigma_u^-$ (энергия возбуждения 142,4 ккал/м), возникающие при взаимодействии атомов O(1D) с молекулами O₃.

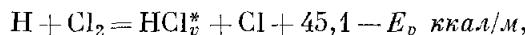
Как уже указывалось выше (стр. 775), Боденштейн еще в 1916 г. пытался объяснить цепной механизм реакции хлора с водородом на энергетической основе. Семенов в 1934 г. ⁴ при помощи механизма, аналогичного механизму Боденштейна, показал принципиальную возможность разветвлений в этой реакции, протекающей в обычных условиях по механизму простых (неразветвленных) цепей. Идея Семенова заключалась в том, что богатые энергией молекулы HCl (HCl *), возникающие в процессе



сталкиваясь с молекулой хлора, обладающей достаточной энергией, способны расщепить ее на атомы (теплота диссоциации Cl₂ равна 57,1 ккал/м). В результате возникают две дополнительные цепи (разветвление).

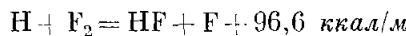
Недавно Семенов ²⁷ предпринял попытку количественно обосновать возможность предложенного им энергетического разветвления в реакции

хлора с водородом и пришел к заключению о невозможности решения этого вопроса при современном состоянии наших знаний о динамике элементарного химического процесса и процессов обмена энергией при соударениях молекул. Измерения²⁸ относительных значений констант скорости процесса



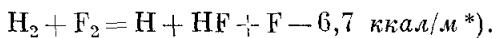
где HCl_v^* обозначает колебательновозбужденную молекулу HCl в состоянии v и E_v — ее колебательную энергию, показали, что подавляющая часть молекул HCl возникает в нулевом колебательном состоянии ($E_0 = 0$) и только 0,015% вновь образующихся молекул HCl оказывается на уровне $v = 6$, которому отвечает энергия 45,5 ккал/м. Малая доля молекул HCl , получающих большой запас колебательной энергии в момент их образования при взаимодействии H с Cl_2 , вместе с большой вероятностью рассеяния поступательной и вращательной энергий при молекулярных столкновениях, делают маловероятным, чтобы предполагаемые Семеновым разветвления в реакции хлора с водородом играли сколько-нибудь заметную роль.

Иначе обстоит дело в аналогичной реакции фтора с водородом, где тепловой эффект процесса

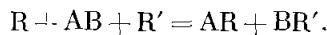


в 2,5 раза превышает теплоту диссоциации молекулы фтора. Поэтому можно предполагать, что в этом случае число молекул HF^* , обладающих энергией, достаточной для расщепления F_2 , будет значительно больше числа молекул HCl . Следовательно, нужно ожидать, что энергетический механизм разветвлений в реакции фтора с водородом будет вероятным²⁷. Одним из проявлений этого можно считать легкость взрыва фтор-водородных смесей, происходящего даже при низких температурах²⁹.

Легкость возникновения химической реакции между фтором и водородом (а также между фтором и углеводородами), несомненно, связана с малой энергией активации зарождения цепей по схеме³⁰

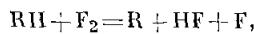


Исходя из представлений о том, что если реакция радикала с молекулой, как правило, протекает значительно легче реакции двух насыщенных молекул, еще легче должна протекать реакция насыщенной молекулы с двумя атакующими ее радикалами



Семенов постулировал³⁰ обратный этому процесс как один из главных процессов образования свободных радикалов при взаимодействии насыщенных молекул. Условием легкости протекания этого процесса является большая энергия связи молекулы AB . По Семенову, энергия активации

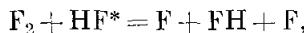
^{*)} Аналогичная схема для реакции F_2 с углеводородами парафинового ряда



по-видимому, впервые была постулирована Миллером с сотрудниками³¹, которые дали веские доказательства ее реальности на основании анализа продуктов реакции.

этого процесса должна быть близкой к его тепловому эффекту в случае эндотермических процессов и близкой к нулю в случае экзотермических процессов³¹. В цитированной книге Семенова³⁰ и в последующей литературе приводятся многочисленные примеры, подтверждающие правильность идеи Семенова *).

Атомы H и F, образующиеся при взаимодействии фтора с водородом по приведенной выше схеме, взаимодействуя соответственно с молекулами фтора и водорода, осуществляют цепную неразветвленную реакцию (цепь Нернста). Однако возникающие при взаимодействии H с F₂ богатые энергией молекулы HF* оказываются способными также расщепить молекулу фтора:



что служит дополнительным источником свободных радикалов и дает начало двум новым цепям. Таким образом, реакция становится разветвленной, что и приводит к взрыву **).

Разветвленный характер реакции фтора с водородом с полной очевидностью следует из наличия недавно открытых первого и второго пределов воспламенения фтор-водородных смесей в опытах А. Е. Шилова с сотрудниками³³. Первый предел был установлен путем наблюдения вспышки фтор-водородной смеси, натекающей в эвакуированный сосуд: вспышка имела место только после того, как давление смеси становилось равным некоторой предельной минимальной величине p_1 . Второй предел был установлен двумя путями. Один из них заключался в наблюдении вспышки фтор-водородной смеси, наступавшей при уменьшении давления смеси до некоторой предельной величины p_2 , другой — в наблюдении вспышки смеси жидкого азота и быстро нагретой до некоторой температуры: вспышка имела место только в тех случаях, когда давление смеси было меньше p_2 . Измеренный этим последним методом второй предел воспламенения смеси (F₂) : (H₂) = 0,09 при различных температурах представлен на рис. 4.

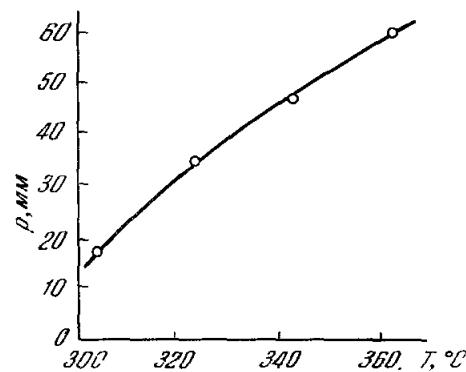
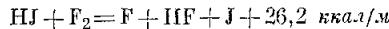


Рис. 4. Второй предел воспламенения смеси водорода с фтором³³.

При температуре 300 °C давление смеси, соответствующее первому пределу воспламенения, было 15 мм. При температуре 360 °C давление смеси, соответствующее второму пределу воспламенения, было 55 мм. Время открытия второго предела воспламенения фтор-водородных смесей в опытах А. Е. Шилова с сотрудниками³³ было 1956 г.

Составленной при температуре некоторой температуры: вспышка имела место только в тех случаях, когда давление смеси было меньше p_2 . Измеренный этим последним методом второй предел воспламенения смеси (F₂) : (H₂) = 0,09 при различных температурах представлен на рис. 4.

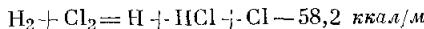
*) Шилов с сотрудниками³² для процесса



получил константу скорости

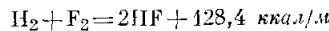
$$k = 3 \cdot 10^{10} e^{-3900/R T} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

Заметим, что в отличие от реакции фтора с водородом аналогичная реакция хлора с водородом



является сильно эндотермической.

**) Ввиду большой теплоты реакции



нужно предполагать, что начавшийся цепной взрыв быстро переходит в тепловой.

Для объяснения пределов воспламенения приведенный выше механизм реакции фтора с водородом должен быть дополнен процессами, обрывающими цепи. Нижний предел воспламенения естественно связать с обрывом цепей на стенках; что касается верхнего предела, то в работе ³³ было показано, что все наблюдавшиеся закономерности могут быть объяснены, если объемный обрыв цепей приписать влиянию кислорода (присутствующему в небольших количествах в смеси), убираемого атомами Н в процессе



Если разветвления цепей в реакции фтора с водородом обусловлены межмолекулярным обменом энергией ($HF^* + F_2 \rightleftharpoons HF + 2F$), то в реакции фтора с CH_3J разветвления осуществляются

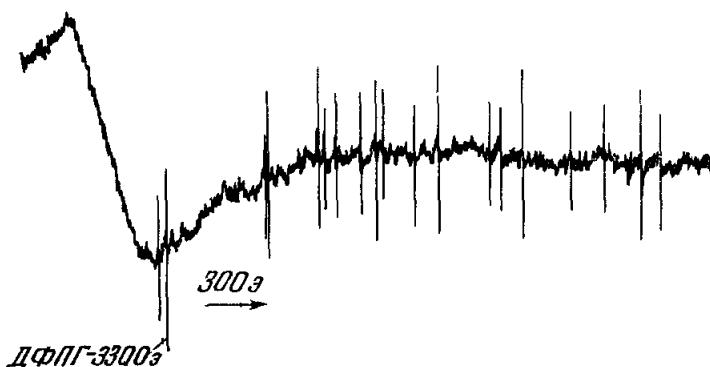


Рис. 5. ЭПР-спектр атомов J в пламени $CH_3J + F_2$.
Давление в сосуде 0,9 мм Нг, $p_{CH_3J}/p_{F_2} = 1,1$, температура $\sim 100^\circ C$,
концентрация атомов J $\sim 10^{14}$ атом/см³

в результате внутримолекулярного обмена энергии, как это было показано Шиловым с сотрудниками ³⁴. Механизм этой реакции представляется в следующем виде:



Разветвления здесь возникают в результате того, что выделяющаяся в процессе (2) энергия (около 80 ккал/м) на 25 ккал/м превышает энергию связи C — J в молекуле CH_2JF (около 55 ккал/м). Если доля выделяющейся энергии, заключенная в молекуле CH_2JF^* , превысит 55 ккал/м и эта молекула не успеет стабилизоваться, то в результате внутреннего перераспределения энергии она распадается по схеме (3). Процесс (4), поставляющий дополнительное количество атомов фтора, ведущих цепь реакции, и обуславливает разветвление цепей.

В соответствии с механизмом реакции в работах ³¹ в продуктах реакции был обнаружен молекулярный иод, по спектру ЭПР были обнаружены атомы иода (рис. 5) и в спектре излучения пламени — полосы JF, что свидетельствует о наличии в зоне реакции атомов иода и фтора.

Реакции фтора с водородом и иодистым метилом несомненно не являются единственными примерами радикально-энергетических разветвленных цепных реакций фтора. Н. Н. Семенов приводит в докладе в Английском королевском обществе (1965 г.) следующую таблицу:

RH	$\Delta E = Q - D$, ккал/м	RH	$\Delta E = Q - D$, ккал/м
H ₂	-37	CH ₃ Br	+10
CH ₄	-21	CH ₃ NO ₂	+49
CH ₃ OH	-43	CH ₃ I	+24
CH ₃ Cl	-3	CH ₃ ONO ₂	+39
CH ₃ SH	+7	CH ₃ ONO	+41

В первом столбце таблицы указаны молекулы RH, с которыми атомы фтора реагируют по схеме $F + RH = R + HF$, и во втором столбце — величина $\Delta E = Q - D$, где Q — теплота реакции $R + F_2 = R + F$ и D — энергия диссоциации молекулы RF на два новых радикала ($RF = R^I + R^{II}$). Семенов указывает, что в радикально-энергетических цепных реакциях фтора с веществами, в случае которых $\Delta E < 0$, возможны разветвления через межмолекулярный обмен энергией и в реакциях, когда $\Delta E > 0$, — через внутримолекулярный обмен энергией.

Таким образом, число разветвленных цепных реакций оказывается значительно большим, чем это принималось до сих пор. Нужно также отметить, что энергетический фактор в разветвленных цепных реакциях до сих пор недооценивался. Роль этого фактора должна быть особенно велика при протекании химических реакций в области высоких температур.

Институт химической физики
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bodenstein, Zs. phys. Chem. 85, 329 (1943).
2. J. Stark, Phys. Zs. 9, 889, 894 (1908); Prinzipien der Atomdynamik, Bd. 2, Hirzel, Leipzig, 1911, стр. 207; Ann. Phys. 38, 467 (1912); A. Einstein, Ann. Phys. 37, 832; 38, 881 (1912); J. Phys. 3, 277 (1913).
3. W. Nernst, Zs. Elektrochem. 24, 335 (1918).
4. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Ленинград, 1934.
5. Н. Н. Семенов, Zs. phys. Chem. B2, 161 (1929).
6. C. R. Patrick, J. C. R. obb, Trans. Farad. Soc. 51, 1697 (1955).
7. B. B. Воеvodский, Ж. физ. хим. 20, 1285 (1946); A. H. Willbourn, C. N. Hinselwood, Proc. Roy. Soc. A185, 353 (1946).
8. А. Б. Налбандян, В. В. Воеvodский, Механизм окисления и горения водорода, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, § 24.
9. A. G. Gaydon, H. G. Wolfhard, Proc. Roy. Soc. A199, 89 (1949).
10. A. G. Gaydon, H. G. Wolfhard, Flames, London 1953, стр. 247.
11. В. Кондратьев, М. Зискин, Ж. физ. хим. 10, 360 (1937).
12. F. J. Lipscomb, R. G. Norrish, B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. A233, 455 (1955).
13. D. R. Bates, M. Nicolle, Publ. Astr. Soc. Pac. 62, 406; Compt. rend. 230, 1943 (1950); J. Geograph. Res. 55, 301 (1950); G. Herzberg, J. Roy. Astr. Soc. Canada 45, 100 (1951).
14. A. B. Meinel, Astr. J. 111, 555; 112, 120 (1950).
15. J. D. McKinley, D. Garvin, M. J. Boudart, J. Chem. Phys. 23, 784 (1955).
16. D. Garvin, H. P. Broida, H. J. Kostkowski, J. Chem. Phys. 32, 880 (1960).

17. В. Ф. Шувалов, Р. Ф. Ваепльев, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, ДАН СССР **148**, 388 (1963); Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, ДАН СССР **150**, 340 (1963).
18. Е. Кондратьева, В. Кондратьев, Ж. физ. хим. **9**, 746 (1937).
19. R. D. Schultz, H. A. Taulor, J. Chem. Phys. **18**, 194 (1950).
20. E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, N. Y., 1954, стр. 743.
21. M. Bodenstein, Zs. Elektrochem. **22**, 53 (1916).
22. J. A. Christiansen, H. A. Kramers, Zs. phys. Chem. **104**, 451 (1923).
23. K. E. Shuler, Fifth Symposium on Combustion, N. Y., 1955, стр. 56.
24. L. J. Heidt, G. S. Forbes, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2365 (1934); L. J. Heidt, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1710 (1935).
25. G. B. Kistiakowsky, Zs. phys. Chem. **117**, 537 (1925).
26. R. G. W. Norrish, в сб. Transfert d'énergie dans les gaz, 12-me Conseil de Chimie (Solvay), 1962, стр. 99.
27. Н. Н. Семенов, в сб. Transfert d'énergie dans les gaz, 12-me Conseil de Chimie (Solvay), 1962, стр. 183.
28. J. R. Airay, R. R. Getty, J. C. Polanyi, D. R. Snellings, J. Chem. Phys. **41**, 3255 (1964).
29. A. V. Grosse, A. D. Kirschbaum, J. Am. Chem. Soc. **77**, 512 (1955).
30. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, гл. III, § 8 и 9, М., 1958.
31. W. T. Miller, S. D. Koch, F. W. McLaugherty, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4992 (1956); W. T. Miller, S. D. Koch, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3084 (1957).
32. Г. А. Капралова, Л. Ю. Руцин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, ДАН СССР **150**, 1282 (1963).
33. Г. А. Капралова, Е. Л. Трофимова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ **6**, 977 (1965).
34. Г. А. Капралова, Е. А. Трофимова, Л. Ю. Руцин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ **4**, 653 (1963); Л. Ю. Руцин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ **5**, 1121 (1964).
35. C. N. Hinselwood, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. **A122**, 610 (1929).
36. Д. Копп, А. Ковалевский, А. Загулин, Н. Семенов, Zs. phys. Chem. **B6**, 307 (1930), Ж. физ. хим. **1**, 263 (1940).
37. А. Загулин, Zs. phys. Chem. **B1**, 275 (1928).
38. W. E. Garner, A. S. Gomm, Trans. Farad. Soc. **24**, 470 (1928).
39. H. B. Dixon, J. Chem. Soc. **97**, 661 (1910).

