

К ПОСТРОЕНИЮ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

I. Мономолекулярные реакции

С. З. Рошнский и Л. В. Розенкевич

1. Основы классического учения о скоростях химических реакций представляют закон действия масс и уравнение Аррениуса, связывающее константу скорости с температурой и некоторой характерной для каждого процесса критической величиной — энергией активации. Закон действия масс должен давать исчерпывающее выражение влияния концентрации на скорость превращения, уравнение Аррениуса — температурную зависимость скорости превращения. Однако, детальное изучение кинетики показало, что этих представлений недостаточно для объяснения даже простейших газовых реакций. Одна из основных трудностей связана с теплотою активации. Ее величину в огромном большинстве случаев не удается задать в виде функции определенных энергетических констант реагирующих молекул, и конкретный физический смысл ее остается неясным. Чрезвычайно постоянная в больших температурных интервалах, она сплошь да рядом имеет сильно отличные значения для близких по характеру процессов.

Вторая трудность связана с существованием на диаграмме состояний pT определенных областей, вне которых реакция не идет. При каждой температуре ниже определенного критического значения концентраций реакции практически нет, при достижении же критической величины процесс сразу начинается со значительной скоростью, с тем чтобы при дальнейшем повышении концентрации одного из компонентов в определенной точке снова остановиться. Это находится в явном противоречии с законом действия масс.

Особенно ясно отмеченное противоречие проявляется в открытом почти одновременно Загулиным⁽¹⁾ в СССР и Гиншельвудом⁽²⁾ в Англии явлении верхнего предела при горении некоторых горючих смесей. В этом случае горение можно остановить простым повышением общего давления смеси при неизменном соотношении парциальных давлений компонентов. К той же группе эффектов, не укладывающихся в рамки старой

теории, относится влияние примесей на скорость многих гомогенных реакций.

Частично перечисленные затруднения можно преодолеть, оставаясь на базе классических представлений при учете энергетических условий. Так, представление о тройном ударе, необходимом для отвода энергии рекомбинации атомного водорода (Франк), сделало понятным его аномальную устойчивость в объеме. Точно также учет условий теплоотвода и активирующего действия, несущих избыточную энергию продуктов реакции, позволил Нернсту, Христиансену и Крамерсу⁽³⁾ и в особенности Семенову⁽⁴⁾ истолковать ряд деталей кинетики термических и фотохимических реакций. Однако, этих представлений недостаточно для устранения всех приведенных трудностей, в частности — они не решают вопроса о природе газовых мономолекулярных реакций. Наиболее характерная особенность этих реакций — пропорциональность скорости общему числу молекул реагирующего вещества независимо от концентрации — вытекает из выражения скорости реакции первого порядка, но находится в разительном противоречии с обычной теорией активирующих столкновений. Между тем, после экспериментальных работ Даниэльса⁽⁵⁾, Гиншельвуда⁽⁶⁾, Рампспергера⁽⁷⁾ и ряда других исследователей, существование и довольно широкое распространение реакций этого типа можно считать вполне установленным, причем константа скорости для данной температуры сохраняется постоянной при очень резких изменениях условий реакции. Особенно хорошо это выражено для разложения пятиоксида азота. Как можно считать теперь установленным окончательно недавно появившейся работой Рампспергера и Тольмана⁽⁸⁾, константа этой реакции заметно не изменяется в интервале давлений от атмосферы до сотых миллиметра. Только при дальнейшем понижении давления до 0,001 мм наблюдается ее незначительное уменьшение.

Константа не меняется также в случае разбавления пятиоксида значительным избытком индифферентного газа и только слабо меняется при растворении ангидрида в различных растворителях. (Подробнее влияние давления на K разобрано в § 5.)

Из множества попыток разрешения проблемы мономолекулярных реакций в рамках классических представлений — к законченной системе взглядов привела группа работ, связанная с идеей Линдемана, указавшего на возможность объяснения мономолекулярности процессов небольшой величиной скорости реакции по сравнению со скоростью активации. Нужная картина получается, если предположить, что в каждый промежуток времени только весьма незначительная часть общего числа активируемых при столкновении молекул претерпевает разложение, остальные же дезактивируются при дальнейших столкновениях. Если при этом распад активной молекулы не связан со столкновениями, вероятность распада не будет зависеть от давления. Действительно, в этом

случае реакция не будет нарушать нормального Больцмановского распределения энергии, и при каждой температуре в единицу времени будет реагировать определенная, независимая от концентрации часть общего числа молекул. Так как, однако, обычное уравнение для скорости активации столкновениями

$$K_{\text{акт}} = Ze^{-E/kT}, \quad (1)$$

где Z общее число столкновений и e теплота активации, дает слишком малые величины [$K_{\text{акт}}$ из уравнения (1) значительно меньше K реакций, а не больше, как этого требует концепция Линдемана]. При этом приходится допустить очень большую вероятность перехода внутренней энергии молекулы в химическую энергию активации и предположить, что разрыв определенных связей происходит каждый раз, когда сумма внутренней энергии молекулы по очень большому числу степеней свободы превышает определяемую на опыте теплоту активации K . При этих допущениях уравнение (1) заменяется уравнением типа

$$K_{\text{акт}} = \frac{Z \cdot (E/kT)^{\frac{1}{2}n-1}}{(\frac{1}{2}n-1)!} e^{-E/kT}, \quad (2)$$

где n — число степеней свободы, участвующих в накоплении теплоты активации. Эти положения объясняют наблюдаемые при обычных давлениях скорости газовых мономолекулярных реакций, однако применение их к единственной пока мономолекулярной реакции, изученной количественно до очень малых давлений (N_2O_5), встречает большие затруднения. Как показано в весьма обстоятельной работе Фаулера и Райдила⁽⁹⁾, число активирующих столкновений может быть достаточно велико даже при давлениях порядка сотых миллиметра, если допустить, что активация происходит каждый раз, когда сумма внутренних энергий двух сталкивающихся молекул по всем связям вместе с энергией их относительного поступательного движения больше теплоты активации. Однако, при этом для возбужденной молекулы приходится постулировать неправдоподобно высокие значения эффективного радиуса (для $0,01 \text{ м.м. } \eta = 10^{-6}$), так как в противном случае дезактивация молекул будет происходить недостаточно быстро для поддержания постоянного распределения энергии [Тольман, Иост и Дикинсон⁽¹⁰⁾, Бернард Люис⁽¹¹⁾].

Повидимому, до сих пор еще не было попыток распространения изложенных представлений на лучше изученные реакции высшего порядка. Это было бы весьма интересно для проверки лежащих в основе теории предположений о законах внутримолекулярной передачи энергии. Данные одной из последних работ Гиншельвуда⁽¹²⁾ о бимолекулярном разложении ацетальдегида как будто противоречат этим представлениям, поскольку для сравнительно большой молекулы абсолютная величина скорости удовлетворяет уравнению (1).

На почве классической активационной теории остается также работа Полани и Вигнера, интересная по весьма своеобразной трактовке вопроса. Полани и Вигнер⁽¹³⁾ допускают, что число столкновений при мономолекулярной реакции всегда достаточно велико и что молекула настолько сложна, что сумма энергий внутренних колебаний по всем связям больше теплоты активации. Тогда вероятность превращения будет определяться вероятностью достаточно большой флуктуации энергии внутри молекулы по связи, разрыв которой составляет первичный процесс активации. Рассматривая молекулы, как систему частиц, связанных квазиэластическими силами одного порядка величины для всех связей, Полани и Вигнер получили для константы скорости в качестве приближенного выражения уравнение

$$K = \nu e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (3)$$

где ν — частота колебания, соответствующая наиболее прочной из связей. Для линейного осциллятора ее величина будет порядка 10^{12} — 10^{13} , для трехмерного 10^{13} — 10^{14} .

Уравнение (3) интересно как попытка подсчета абсолютной величины константы скорости мономолекулярных реакций из энергетических величин без учета столкновений. Оно дает правильный порядок величины K для многих реакций и безусловно выражает некоторую эмпирическую зависимость, просмотренную другими авторами. Однако, допущения, положенные в основу его вывода, весьма спорны. Кроме того, формула очень мало гибка и не объясняет существования реакций со скоростями, значительно меньшими и большими постулируемого ν . Для реакций с самыми большими константами Полани и Вигнер допускают увеличение скорости вследствие образования цепей. Можно, однако, указать два случая, где константы эти велики и в то же время отсутствие цепей следует считать доказанным — это разложение азометила, квантовый выход которого был промерен Рампспергером¹ (14) и разложение нитроглицерина вблизи температуры взрыва, для которого коэффициент перед $e^{-\frac{E}{kT}}$ особенно велик и который все же разлагается без участия цепей, как показано в печатающейся экспериментальной работе одного из авторов.

Все изложенные до сих пор работы пытались дать теорию мономолекулярных реакций, оставаясь на базе классической механики. Если в некоторых случаях и привлекались квантовые представления, то только для расчета атомных осцилляторов по правилам «классической» квантовой теории. Совершенно новый подход к этим и аналогичным реакциям

¹ Отсутствие цепей при фотохимическом разложении у Рампспергера не является окончательным доказательством отсутствия их при термическом распаде, так как длина цепи может быть функцией температуры газа.

дает волновая механика. Ее аппаратом следует пользоваться при рассмотрении элементарных химических превращений (перегруппировка, распад, образование) так же, как при трактовке всякого другого микрофизического явления. В настоящее время это единственный путь построения теории элементарных процессов.

Для объяснения химического сродства и подсчетов энергии связей гомеополарных молекул квантовая механика была применена Лондоном и Гейтлером ⁽¹⁵⁾. Известно, что Лондону и Гейтлеру удалось создать теорию сродства, используя специфический незнакомый старой теории квантов эффект так называемого перестановочного резонанса. Существует второй квантовомеханический эффект, связанный с трактовкой перехода частицы или системы из одного состояния в другое с той же энергией. Этот эффект естественно положить в основу рассмотрения кинетики гомогенных и гетерогенных реакций.

Остановимся на особенностях квантовомеханического описания перехода частицы из одного состояния в другое с одинаковой энергией. Будем считать, что переход частицы не вызывает никаких изменений и перегруппировок в системах A и B , к которым частицы можно отнести до и после перехода. Квантовая механика определяет величину вероятности такого перехода частицы конечной, независимо от энергетического характера промежуточных состояний частицы, необходимых для осуществления перехода. Допустим, например, что в данном начальном положении частица имеет полную энергию E , равную сумме кинетической энергии и потенциальной по отношению к системе A . Если осуществимо состояние, в котором полная энергия частицы может иметь то же значение (при возможности перехода в область непрерывного спектра энергий такое состояние всегда осуществимо) и если мы знаем, как меняется энергия частицы с изменением расстояния от системы A (и от B при переходе в область дискретного спектра), мы всегда можем определить величину вероятности перехода частицы в новое состояние. Частица может «проходить» при этом больший или меньший участок, в котором разность между ее полной и потенциальной энергией есть величина отрицательная (последнее обстоятельство связано с принципом Гейзенберга). Вероятность перехода частицы в новое состояние зависит от характера изменения разности между полной и потенциальной энергией частицы там, где эта разность отрицательна, и от длины участка, на котором разность остается отрицательной. Эта вероятность всегда конечна, если всюду конечна величина отрицательной разности и длина участка отрицательных разностей.

Указанные здесь представления о переходе частицы из одного состояния в другое применялись в целом ряде случаев. В частности они были использованы Фаулером и Нордгеймом ⁽¹⁶⁾ для описания явления вырывания электронов из металла под влиянием постоянного электриче-

ского поля, Гамовым, ⁽¹⁷⁾ Герни и Кондоном ⁽¹⁸⁾ для объяснения испускания α -частиц радиоактивными элементами, Оппенгеймером ⁽¹⁹⁾ для подсчета вероятности ионизации атома водорода наложенным на него постоянным электрическим полем и в ряде других случаев.

Когда переход частицы из одного состояния в другое сопровождается изменением системы A (или A и B), приведенный только что способ трактовки перехода становится неточным или просто неверным, в зависимости от роли изменения A и B при переходе частицы, причем оба его математические оформления не точны (и метод Фаулера и Нордгейма и более общий метод Оппенгеймера, при котором функцией конечного состояния является также функция свободного движения частицы). В таком случае следует описывать переход так, как это делается при квантовомеханической трактовке эффекта Оже.

На уместность применения квантовомеханической трактовки перехода системы из одного состояния в другое с той же энергией в кинетике химических реакций было указано уже давно ⁽¹⁹⁾. За последние несколько месяцев появились три новые работы, которые пытаются вплотную подойти к решению этой задачи. Ни одна из них не дает конкретных выводов, ограничиваясь лишь указанием возможностей, намечающихся при применении квантовой механики в описании химических процессов. Бургин ⁽²⁰⁾ показывает, совсем не затрагивая вопроса о получении общего выражения для константы скорости, как функции различных величин, характеризующих данную реакцию (теплота реакции, энергия связей и проч.), что константа скорости эндотермических мономолекулярных реакций находится в правильной зависимости от температуры. Лангер ⁽²¹⁾ дает предварительный обзор возможностей применения квантовой механики в химии: эта работа не содержит конкретных выводов. С некоторыми из его заключений авторы не могут вполне согласиться, так же как и с положением Райса ⁽²²⁾ о безусловной необходимости наличия всех трех этапов в квантовомеханической трактовке элементарного химического процесса, принимавшихся в старой теории (т. е. активации, взаимодействия активированных частиц и дезактивации).

2. В предыдущем параграфе были указаны две возможности квантово-механической трактовки элементарного процесса распада или перегруппировки молекул.

Мы можем считать, что причиной распада или перегруппировки является наличие собственного поля сложной молекулы, способного вырвать одну из ее частей так же, как заряд ядра радиоактивного элемента вырывает α -частицу. Мы можем допустить, с другой стороны, вероятность перегруппировки остатка молекулы, которая сопровождает выбрасывание или перемещение одной из ее частей. В первом случае вопрос о переходе системы атомов, образующих молекулу, из одного состояния в другое может трактоваться по методу Фаулера и

Нордгейма, Гамова или Оппенгеймера. Во втором случае его следует свести к решению задачи, аналогичной задаче определения вероятности эффекта Оже.

Независимо от экспериментального материала по кинетике мономолекулярных реакций, указывающего на правильность второй точки зрения, мы должны считать первое представление неудовлетворительным. Нет оснований принимать существование собственного поля молекулы, способного вызвать эффект распада или перегруппировки. Все же мы определим константу скорости одномолекулярной реакции исходя из этого представления, чтобы показать, что дает такая неточная трактовка задачи.¹ Это тем более интересно, что указанную трактовку уже пытались применить к объяснению некоторых общих особенностей температурной зависимости константы скорости мономолекулярных реакций [Бургин, Лангер].

Допустим, что для перехода из состояния, связанного с основной частью молекулы, в свободное состояние, частица должна пройти через горб потенциальной энергии. Мы ничего не можем сказать о форме горба. Единственными величинами, могущими войти в описание процесса перехода, является ширина горба, задаваемая расстоянием, на котором практически пропадают силы гомеопольного сцепления, теплота реакции, равная кинетической энергии вылетающей из молекулы частицы, и теплота активации (точнее — энергия разрыва молекулы — высота горба).

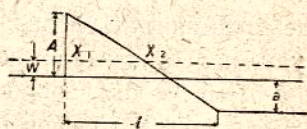


Рис. 1

В нашей небольшой заметке в Nature (23) для простоты была принята схема, использованная Фаулером и Нордгеймом для решения вопроса о вырывании электронов из металла электростатическим полем. Ее смысл ясен из рис. 1. На качественных соотношениях характер схемы не может отражаться, как будет показано ниже, количественно же функцию $K(A, Q, e, T, m)$ вообще нельзя рассчитывать получить из грубого представления о переходе через порог потенциальной энергии.

Пусть поведение частицы внутри молекулы описывается уравнением Шрёдингера вида:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + x^2 W \psi = 0, \quad (4)$$

где W — внутренняя энергия молекулы, $x^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}$, $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (m_1 и m_2 — массы остатка молекулы и вылетающей частицы). Если потенциальная энергия частицы за пределами молекулы является какой-либо функцией

¹ О разнице в физическом смысле расчета по первому и второму способу подробнее в конце § 3.

расстояния от положения равновесия $V(x)$, уравнение Шрёдингера для частицы за пределами молекулы должно иметь вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + x^2(W - A - V(x))\psi = 0 \quad (5)$$

при A равном высоте порога.

Решение уравнения (4) можно записать следующим образом:

$$\psi = a_1 e^{-2\pi i k \sqrt{W} x} + a_2 e^{+2\pi i k \sqrt{W} x}, \quad (6)$$

т. е. оно определяет поток плоских волн, движущихся к внешней части молекулы и отраженных обратно.

Задача об определении вероятности распада молекулы сводится к определению величины

$$D(W) = \frac{|a_1|^2 - |a_2|^2}{|a_1|^2}, \quad (7)$$

где a_1 амплитуда волн, движущихся в направлении к поверхности молекулы, и a_2 амплитуда волн, отраженных этой поверхностью. Величины a_1 и a_2 могут быть определены из условий непрерывности функции Шрёдингера ψ и ее первой производной на поверхности молекулы. Такое определение в случае схемы, указанной на рис. 1, приводит к выражению для $D(W)$ в случае когда меньше высоты порога ⁽¹⁶⁾

$$D_1(W) \approx \frac{4[W(A-W)]^{1/2}}{A} e^{-\frac{4x(A-W)^{3/2}}{3F}}, \quad (8)$$

причем величина поля F может быть заменена в нашем случае через $\frac{|A| + |Q|}{l}$ и

$$D_2(W) \approx \frac{4W^{1/2}(W-A)^{1/2}}{[W^{1/2} + (W-A)^{1/2}]^2 + \left[\frac{F}{4x(W-A)}\right]^2} \quad (9)$$

для W большего высоты порога. Допуская, что внутренние энергии молекул распределены по закону Максвелла, мы должны считать константу скорости реакции пропорциональной сумме следующих двух интегралов

$$K \sim \int_0^A e^{-W/kT} D_1(W) dW + \int_A^\infty e^{-W/kT} D_2(W) dW. \quad (10)$$

$D_2(W)$ приближенно можно считать постоянной (или слабо меняющейся) величиной порядка единицы. Отсюда видно, что второй интеграл в формуле (9) должен давать экспоненциальный множитель, совпадающий с множителем в уравнении Аррениуса.

Вследствие того, что подинтегральная функция первого интеграла имеет резкий максимум, мы можем заменить интегрирование вычислением максимального значения подинтегральной функции. Последняя имеет максимум приблизительно при $W=A$, что видно из равенства нулю первой производной произведения экспоненциальных факторов

$$-\frac{1}{kT} + \frac{2z}{F} [A - W]^{1/2} = 0.$$

Подставив полученное выражение $W_{\max}$ в формулу (10), мы найдем для константы скорости величину

$$K \sim M_1 e^{-\frac{A}{kT} + \left[\frac{\beta}{kT}\right]}, \quad (11)$$

где M_1 — фактор пропорциональности.

Нетрудно видеть, что значение коэффициента при втором слагаемом в показателе делает это слагаемое величиной крайне малой по сравнению с первым слагаемым. Следовательно, при обычных температурах мы должны считать константу скорости зависящей от температуры по уравнению Аррениуса.

Если кривая потенциальной энергии имеет более сложную форму, чем указано на рис. 1, уравнение Шрёдингера для поведения частицы вне молекулы точно решить становится трудно или невозможно. В этом случае можно воспользоваться данным Джеффрисом ⁽²⁴⁾ приближенным решением уравнения (5)

$$\psi = \frac{e^{\pm 2\pi i / h \int \sqrt{2m [W - V(x)]} dx}}{\sqrt[4]{2m [W - V(x)]}}. \quad (12)$$

Для главной части выражения вероятности распада молекулы мы получим, используя (12) ⁽¹⁶⁾

$$D(W) \sim e^{-2zM}, \quad (13)$$

где

$$M = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{W - V(x)} dx, \quad (13')$$

x_1 и x_2 — абсциссы точек, в которых сумма потенциальной и внутренней энергии до и после горба равна нулю (см. рис. 1).

Легко видеть отсюда, что при любой форме кривой потенциальной энергии должно получиться выражение для константы скорости, аналогичное выражению Аррениуса. Действительно, приравняв нулю производную подинтегральной функции в первом из интегралов (10) с $D(W)$, определенной по (13), мы всегда получим крайне слабую зависимость $W_{\max}$ от температуры. Это является прямым следствием разницы в коэффициентах при W и $\varphi(W) = M$ в выражении K , составленном по (10).

Стоящий перед экспоненциальной частью в K множитель зависит от A , Q и I . Однако, он не может оказывать существенного влияния на константу скорости. Это видно из формулы (8). Последняя получена для частного случая представленной на рис. 1 зависимости потенциальной энергии от расстояния, но множитель перед экспоненциальной частью не может влиять существенным образом на K ни в одной из схем. Для учета фактора соответствующего количеству идущих к поверхности металла электронов при их вырывании электростатическим полем по Фаулеру и Нордгейму естественно ввести при рассмотрении распада молекулы вместо него частоту ν , равную частоте колебаний линейного или трехмерного осциллятора в случае нашей модели.

Полученное для константы скорости мономолекулярной реакции выражение сводится таким образом к формуле Полани и Вигнера (3). Следует отметить, что A должна находиться в зависимости от энергии связей, теплоты реакции и расстояния, на котором молекула при распаде продолжает существовать как целое, даже если A есть фиктивная величина, которая должна передавать эффект более сложный, чем простое вырывание полем (т. е. передавать частично и компенсацию). Однако, вид энергии активации, как функции перечисленных величин, не поддается определению.

Из выражения (11) следует, что константа скорости реакции задается главным образом переходами частиц с внутренней энергией, близкой к A . Это обстоятельство обусловлено тем, что вероятность нахождения молекулы с данной энергией при повышении внутренней энергии молекулы убывает медленнее, чем одновременно растет вероятность ее распада. Отсюда непосредственно следует, что константа скорости реакции при очень низких температурах, при которых Больцмановское распределение перестает существовать, должна быть крайне мала по сравнению с константой скорости при обычных температурах.

Полученная нами температурная зависимость константы скорости была выведена также Бургином. Вывод Бургина содержит ряд неточностей, в частности, введя $D(W)$, он им совсем не пользуется, ничем не обосновывая допускаемого постоянства $D(W)$. Такое допущение можно сделать только после того, как показана независимость положения максимума энергии от температуры, при которой происходит распад молекул.

Использованный нами в этом параграфе метод определения константы скорости реакции является неточным, так как он предполагает наличие свободного движения частицы не только снаружи молекулы, но также и внутри ее, не говоря о том, что он совсем не учитывает изменения взаимного расположения частиц, представляющих остаток молекулы. Более общим является способ решения задачи, также совсем не учитывающий перегруппировку остатка молекулы, данный Оппенгей-

мером. Этот способ позволяет определять переходы в область непрерывного спектра из любого состояния, определяемого функцией Шрёдингера для движения частицы в области дискретного спектра. В следующем параграфе мы отметим, что метод Оппенгеймера дает результаты, при некоторых допущениях аналогичные результатам метода расчета по схеме эффекта Оже.

3. Анализ экспериментального материала говорит, что каждое мономолекулярное превращение возможно только в том случае, если оно идет по схеме

$$ABC = AC + B \quad (\alpha)$$

или

$$ABC = BCA. \quad (\beta)$$

В первом случае должно происходить образование молекулы AC , сопровождающееся вылетом части B , способной существовать самостоятельно (см. рис. 3). Такая схема представляет полную аналогию со схемой спонтанной ионизации возбужденного атома гелия (частный случай эффекта Оже). Переход электрона с верхней орбиты на нижнюю и вырывание другого электрона соответствуют соединению частей A и C и вырыванию части молекулы B . Второй случай изомеризации характеризуется сохранением в результате реакции прежнего числа частиц. Он отличается от первого только тем, что часть B переходит из области дискретного спектра энергии в область дискретного же спектра.

Определение вероятности указанных переходов сводится, как известно, к вычислению интегралов вида

$$\int \int \psi_{\gamma}^{I*} \psi_{\delta}^{II*} H \psi_{\alpha}^I \psi_{\beta}^{II} dV_1 dV_2, \quad (14)$$

дающих амплитуду вероятности перехода частицы I из состояния, определяемого функцией ψ_{α}^I , в состояние, определяемое функцией ψ_{γ}^I (при распаде молекулы вторая функция определяет расходящиеся волны), и одновременного перехода частицы II из состояния ψ_{β}^{II} в состояние ψ_{δ}^{II} .¹

При решении задачи о распаде или перегруппировке «с компенсацией» [т. е. по схеме (α) или (β)] для молекул функции Шрёдингера начального состояния молекулы и конечного состояния остатка неизвестны.

Принципиально они могут быть найдены, если решить уравнение Шрёдингера для системы частиц, между которыми действуют силы обменного резонанса. Однако, даже в совсем грубой форме это почти невыполнимо.

¹ Точному решению задачи соответствовал бы, конечно, расчет перехода всей системы ядер и электронов в новое состояние, очевидно невыполнимый при рассмотрении сколько-нибудь сложной молекулы (см. подробности в работе авторов о гетерогенном катализе, которая вскоре должна появиться).

Для приближенного решения вопроса о величине вероятности распада молекулы мы можем взять вместо указанных функций, напр. на небольших расстояниях от положения равновесия, функции линейного или трехмерного осциллятора, подставив в (14) их и выражение для взаимодействия между частицами, которое передавало бы взаимодействие, определенное Лондоном и Гейтлером. Полная вероятность процесса перехода в определенное конечное состояние, задаваемое известной по тепловому эффекту кинетической энергией продуктов распада или перегруппировки получится, если взять сумму интегралов (14) для всех возможных начальных состояний молекулы. Эти последние определяются квантовыми числами m и n осцилляторов, если молекулу считать состоящей из двух взаимодействующих осцилляторов. Таким образом константа скорости реакции K будет пропорциональна

$$K \sim \sum_n \sum_m e^{-\frac{Wn}{kT}} e^{-kT/Wm} \left| \int \int \psi_Y^{I*} \psi_\delta^{II*} H \psi_m^I \psi_n^{II} dV_1 dV_2 \right|^2 \quad (15)$$

Допуская рост роста вероятности процесса перехода с повышением квантовых чисел m и n , аналогичный росту в случае порога (т. е. более быстрый, чем температурное изменение $e^{-(Wn+Wm)/kT}$), следует допустить наличие некоторого независящего от температуры значения чисел m и n , при которых распад идет с максимальной вероятностью. Таким образом, совсем грубо, константа скорости реакции должна быть пропорционально проста:

$$K \sim e^{-(Wn+Wm)/kT} \left| \int \int \psi_Y^{I*} \psi_\delta^{II*} H \psi_m^I \psi_n^{II} dV_1 dV_2 \right|^2, \quad (16)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \psi_m^I &= H_m(x_1) e^{-\frac{x_1^2}{2}} = H_m \left(q_1 \sqrt{\frac{16\pi^4 v_{I0}^2 \mu_1^2}{h^2}} \right) e^{-\frac{q_1^2 2\pi^2 v_{I0} \mu_1}{h}} \\ \psi_n^{II} &= H_n(x_2) e^{-\frac{x_2^2}{2}} = H_n \left(q_2 \sqrt{\frac{16\pi^4 v_{II0}^2 \mu_2^2}{h^2}} \right) e^{-\frac{q_2^2 2\pi^2 v_{II0} \mu_2}{h}} \\ \psi_Y^I &= H_l(x_1) e^{-\frac{x_1^2}{2}} = H_l \left(q_1 \sqrt{\frac{16\pi^4 v_{I0}^2 \mu_1^2}{h^2}} \right) e^{-\frac{q_1^2 2\pi^2 v_{I0} \mu_1}{h}} \\ \psi_\delta^{II} &= e^{-2\pi x_2 q_2} \sqrt{W_{kin}} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

причем H_m, n, l — Эрмитовы полиномы, v_{I0} и v_{II0} — характеристические частоты осцилляторов (их можно заменить через $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{1,2}}{\mu_{1,2} I_{1,2}^2}}$, где $A_1 + A_2$ — энергия разрыва молекулы¹ и $I_{1,2}$ — расстояние, на котором молекула перестает существовать как целое) и $W_n + W_m$ — величина внутренней энергии молекулы, соответствующая максимуму вероятности распада или

¹ Она же и теплота активации.

перегруппировки молекулы, т. е. $A_1 + A_2$. Наиболее существенная часть H может быть задана при этом в виде

$$H \sim \frac{1}{R_{12}} e^{-\alpha R_{12}} + \frac{C}{R_{a_2}} e^{-\alpha' R_{a_2}} \quad (18)$$

(α порядка $\frac{1}{a_0}$, т. е. порядка 10^8 и C — некоторый коэффициент, близкий к единице).

Если обозначить $\vec{R}_{12}$, соответствующее отсутствию колебаний осцилляторов через $\vec{R}_{12}^0$ и также $\vec{R}_{a_2}$ через $\vec{R}_{a_2}^0$, то мы можем записать:

$$\left. \begin{aligned} \vec{R}_{12} &= \vec{R}_{12}^0 + \vec{\Delta R}_{12} = \vec{R}_{12}^0 + \vec{\Delta r}_1 - \vec{\Delta r}_2 \\ \vec{R}_{a_2} &= \vec{R}_{a_2}^0 + \vec{\Delta R}_{a_2} = \vec{R}_{a_2}^0 + \vec{\Delta r}_2 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Полагая Δr_1 и Δr_2 связанными с координатами q_1 и q_2 через

$$\left. \begin{aligned} \Delta r_1 &= c_{11} q_1 + c_{12} q_2 \\ \Delta r_2 &= c_{21} q_1 + c_{22} q_2 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

имеем, вследствие незначительности ΔR_{12} и ΔR_{a_2} по сравнению с R_{12} и R_{a_2}

$$R_{12} = R_{12}^0 + c'_{11} q_1 + c'_{12} q_2 \quad \text{и} \quad R_{a_2} = R_{a_2}^0 + c'_{21} q_1 + c'_{22} q_2. \quad (21)$$

После подстановки всех указанных значений интеграл (16) принимает вид

$$K \sim e^{-\frac{W_n + W_m}{kT}} \left| \int \int P_m(q_1) e^{-M q_1^2 + N q_1} P_n(q_2) e^{-M' q_2^2 + N' q_2} dq_1 dq_2 \right|^2 \quad (22)$$

при очевидных из формул (17) — (21) значениях величин M , N , M' и N' .

Считая произведение полиномов $P_m(q_1)$ и $P_n(q_2)$ слабо меняющимися с изменением q_1 и q_2 по сравнению с экспоненциальными множителями подинтегрального выражения, для константы скорости реакции получим:

$$K \sim e^{-\frac{W_n + W_m}{kT}} \exp \left[\frac{(2\pi^{1/2} \sqrt{W_n + W_m - Q + a_2})^2 \hbar l_2}{2\pi \sqrt{2A_2 \mu_2}} - \frac{\alpha_1^2 \hbar l_1}{2\pi \sqrt{2A_1 \mu_1}} \right] \quad (23)^1$$

Вследствие того, что для всех молекул

$$4\pi^2 \mu^2 (W_n + W_m - Q) \gg \alpha_{1,2}^2, \quad (24)$$

(23) можно представить в виде

$$K \sim e^{-\frac{A}{kT}} e^{-L \frac{A-Q}{\sqrt{A_2}}}, \quad (25)$$

¹ Кинетическую энергию вылетающей частицы W_{kin} можно положить равной A и Q сумме абсолютных величин теплоты активации и теплоты реакции в случае экзотермической реакции или разности в случае эндотермической, т. к. начальное состояние молекулы, способной распасться с положительным или незначительным отрицательным эффектом, нельзя считать нулевым. При схеме эффекта Оже $W_{\text{kin}} \cong \text{Const} - (A - Q)$ для сходных молекул.

где L — множитель, сравнительно слабо зависящий от рода молекул. Обычно $L \frac{A-Q}{\sqrt{A_2}}$ должно быть порядка 10^2 , как легко видеть, подставив порядки входящих в это выражение величин.¹

Допущение о сравнительно слабой зависимости L от вида молекулы легко обосновать, проверив зависимость L от масс входящих в молекулу групп атомов для ряда случаев и заметив, что I_{II} должно слабо меняться для групп однородных по структуре молекул.

Однако все же $K(A, Q)$, даваемое выражением (25), не может быть очень четким вследствие зависимости L от $\mu_{1,2}$ и I_{II} .

Отметим, что при пользовании моделью Гамова (loc. cit.) с непрерывным спектром внутри молекулы и снаружи мы получили бы логарифм константы скорости пропорциональным просто $A - Q$, где A — внутренняя энергия молекулы, при которой распад идет с максимальной вероятностью, т. е. энергия активации.

Указанное соображение вытекает из вида формулы Гейгера и Нуттоля, дающей для величины λ , обратной продолжительности жизни элемента, выражение:

$$\ln \lambda = \ln A + BE, \quad (26)$$

где E — кинетическая энергия α -частицы (A и B — константы).

Полученный нами крайне грубый результат не дает возможности судить об абсолютной величине константы скорости. По сравнению с формулой (11) предыдущего параграфа он обладает большей гибкостью, так как незначительное изменение A и Q (или менее часто встречающееся изменение других постоянных) вызывает крайне существенное изменение константы скорости. Для групп сходных между собой реакций можно надеяться проследить зависимость коэффициента B константы скорости $K = Be^{-\frac{A}{kT}}$ от величины A и Q . Ниже это сделано, причем ожидающаяся зависимость оказывается действительно существующей и вблизи кривой $\frac{A-Q}{\sqrt{A}}$, мало отличающейся от прямой, и на прямую $A - Q$ точки ложатся хорошо (на прямую $\ln B \sim A - Q$ лучше).

Таким образом, результат этого параграфа сводится к утверждению, что B должно быть функцией почти одних только A и Q для сходных с химической точки зрения молекул (или даже для разных при небольших изменениях $\mu_{1,2}$ и I), с одной стороны, и что константа скорости обладает достаточной гибкостью, чтобы объяснить широкие расхождения в ее величине для разных мономолекулярных реакций (см. ниже).

¹ В дальнейшем при проверке (25) мы допускали, что A_2 близко к A ; это допущение кажется естественным, если сопоставить нашу модель со схемами распада молекул (см. нашу вторую работу, где приведен более тщательный и детальный расчет).

Остановимся в нескольких словах на физическом смысле расчета вероятности перехода системы из одного состояния в другое с той же энергией по трем указанным нами схемам.

Совсем коротко такое соотношение дано в работе Паули и Гейзенберга.¹ Оно сводится к следующему: как уже было сказано, при расчете по схеме Фаулера и Нордгейма допускается наличие внешнего поля, способного вызвать распад молекулы. (Однако отличие результатов § 2 от полученных в § 3 зависит не от существенности поля при расчете по Фаулеру и Нордгейму, а от приближенности метода трактовки перехода неверного при $W \cong A$.)

При расчете по методу Оппенгеймера роль внешнего поля остается прежней, и происходящие в атоме перегруппировки не учитываются, так же как и при расчете по методу Фаулера и Нордгейма. Амплитуда вероятности перехода пропорциональна при этом интегралу

$$\int \psi_{II}^* H \psi_I dV. \quad (27)$$

Легко видеть, что вычисление по методу Оппенгеймера должно привести к результатам, аналогичным полученным нами по схеме эффекта Оже. В этом последнем случае A_2 выражения (25), очевидно, только и может равняться A .

4. Классическая кинетика разбивает процесс всякого химического превращения на три независимых стадии. Из них совершенно необходимы две: столкновение, дающее энергию, нужную для активации, и эндотермический процесс активации, который в большинстве случаев проще всего представлять себе как разрыв на части молекул исходного вещества. За этими двумя могут следовать те или иные процессы с положительной энергией, которые могут частично или полностью компенсировать эндотермичность процесса активации. Для скорости реакции по этим представлениям существенны только первые две стадии и процессы с одинаковой энергией активации равновероятны независимо от третьего частичного процесса.

С точки зрения, развитой в предыдущих двух параграфах, для перехода в область непрерывного спектра (для спонтанного распада молекул), указанные стадии не имеют такого значения. Столкновения, как и при Линдемановской трактовке, нужно учитывать только как фактор, поддерживающий нормальное Больцмановское распределение внутренних энергий молекул. Никакой активации как обособленного в классическом смысле процесса нет, и в превращении участвуют все молекулы исходного вещества, внутренняя энергия которых превышает уровень энергии, соответствующей конечному состоянию системы, а не только молекулы с внутренней энергией большей энергии активации. Вероятность спонтанного

¹ Zur Quantendynamik der Wellenfelder. Zs. f. Phys. 56, 1 (1929).

распада молекулы, определяющая скорость превращения по одной из схем (кривые I и II рис. 2), в широких пределах не зависит от внешних условий и определяется главным образом энергетическими особенностями молекулы. Поэтому легко и естественно объясняется слабое влияние на константу скорости присутствия посторонних газов, агрегатного состояния, растворения и т. д., плохо согласующееся с теорией активирующих столкновений (см. о влиянии давления § 5).

Практически при обычных температурах превращаются главным образом молекулы с энергией близкой к высоте горба, так как вероятность перехода с повышением квантового уровня внутренней энергии растет

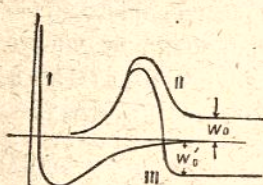


Рис. 2

значительно быстрее, чем падает число молекул, обладающих по Больцмановскому распределению соответствующей величиной энергии. Но самая вероятность переходов для процессов с одинаковой высотой горба сильнее всего зависит от наличия компенсирующих экзотермических эффектов. Это влияние входит в неявном виде в величину F при расчете по схеме Фаулера и Нордгейма и в характер функций при расчете по схеме Оппенгеймера или эффекта Оже. Поэтому и различие между классической и квантовомеханической трактовкой должно быть тем больше, чем сильнее экзотермические процессы, входящие в общий баланс.

Для процессов, протекающих с повышением энергии без каких-либо компенсирующих экзотермических реакций, например для обычной ионизации атома или для диссоциации водорода по Гейтлеру и Лондону (см. рис. 2, кривая I), возможность спонтанного распада появляется только после достижения уровня, соответствующего верхней горизонтальной части кривой. В этом случае таким образом сохраняется старое представление о теплоте активации с той разницей, что мы получаем более определенное выражение для вероятности переходов молекул, обладающих энергией, превышающей энергию активации. Для систем с «горбатыми» кривыми потенциальной энергии появляется вероятность превращения без перехода через максимум. Однако, если спуск кривой (т. е. энергии компенсирующих процессов) невелик, эта вероятность существует только для незначительной части молекул, обладающих внутренней энергией, превышающей уровень энергии, соответствующий концу реакции W_0 . Эта энергия будет в известном смысле соответствовать классической теплоте активации, вот почему для резко эндотермических реакций разница между новыми и классическими представлениями не велика. Напротив, различие должно делаться существенным в случае экзотермических или слабо эндотермических реакций, т. е. в случае полной или почти полной компенсации. Только в этом случае вероятность спонтанного мономолекулярного распада велика. Эксперимен-

тальный материал вполне подтверждает этот вывод. Разложение по мономолекулярному закону никогда не наблюдалось для простейших двухатомных молекул HJ , HCl , H_2 , для которых весь процесс сводится к эндотермическому разрыву связи между двумя атомами. Для трехатомных молекул распад включает также и экзотермический процесс образования устойчивой двухатомной молекулы. Поэтому, например, уже в случае O_3 мономолекулярный порядок возможен, хотя вероятность его, в силу резкой эндотермичности, очень невелика. Во всех этих случаях бимолекулярная реакция значительно выгоднее, и мономолекулярность может проявляться только при исключительных условиях. Вероятность энергетической компенсации увеличивается для больших молекул в виду появления с усложнением частицы новых комбинаций. В этом объяснение давно отмеченного преобладания относительно сложных молекул среди разлагающихся мономолекулярно веществ, которому, однако, приписывают обычно чересчур большое значение, что очевидно из существования мономолекулярного распада для N_2O_5 , NO_2Cl и т. д. (см. табл. I). Наиболее простая реакция, для которой можно с этой точки зрения ожидать мономолекулярности, — это взаимные переходы орто- и параводорода (см. расчет Вигнера в работе Бонгефера и Гартека).

Приведенные соображения дают впервые возможность объяснения протекания процесса по моно- или бимолекулярному закону. Рассмотрим с этой точки зрения, какие реакции должны быть бимолекулярны. Если не разбирать обширную группу реакций, для которых высший порядок, обычно бимолекулярность, обусловлен необходимостью участия двух разных веществ в реакции, например хлорирование толуола или соединение иода с водородом, то в большинстве других случаев при бимолекулярном распаде однородных молекул выбор этого порядка будет связан с необходимостью участия двух молекул для энергетической компенсации (эффекта Оже).

Для двух столкнувшихся молекул Cl_2O или N_2O появляется возможность преобразования в $2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ или $2\text{N}_2 + \text{O}_2$ непосредственно без образования свободных атомов. В этих случаях разрыв связи $\text{N}-\text{O}$ с избытком компенсируется образованием новых связей $\text{O}-\text{O}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$ и $\text{N}-\text{N}$.

Наиболее простым примером будет разложение HJ . Здесь для одной молекулы возможен только не компенсированный резко экзотермический распад на атомы H и J , для двух же сблизившихся — переход в новое, также весьма устойчивое состояние $\text{H}_2 + \text{J}_2$, причем разрыв двух $\text{H}-\text{J}$ связей компенсируется образованием двух связей $\text{H}-\text{H}$ и $\text{J}-\text{J}$. Такой распад молекулы HJ , грубо говоря, совершенно аналогичен мономолекулярному превращению одной простой молекулы. В случае HJ существует возможность выбора только между простой активацией и бимолекулярным спонтанным переходом. Чаще, однако, приходится выбирать между

плохо скомпенсированным мономолекулярным процессом и хорошо скомпенсированным бимолекулярным.

Большой интерес представляет случай, когда для реакции возможно несколько направлений распада, например для H_2O_2 распад на $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ и наконец $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, либо случай сложных органических молекул. Исходя из этой точки зрения, в некоторых случаях можно объяснить и предсказать преобладание определенных направлений и преимущественное образование определенных продуктов при распаде. Наконец, для молекул типа O_2 , N_2 или H_2 также и бимолекулярный процесс не дает никаких преимуществ. Для таких реакций единственным условием, увеличивающим вероятность и скорость распада, может быть адсорбция на соответствующей поверхности. В этом одна из причин огромного распространения каталитических реакций как раз для наиболее простых молекул.

В таблице I сопоставлены энергетические характеристики и кинетические постоянные E и B уравнения Аррениуса $K = Be^{-E/kT}$. Значительная часть реакций взята из сводной таблицы Христиансена и Крамерса. (С квантовой точки зрения нет оснований выделять в особую категорию газовые мономолекулярные реакции, но вполне законно использование для анализа явления обширного материала, собранного по мономолекулярным реакциям в растворах.) При детальном рассмотрении таблицы I легко видеть, что огромное большинство известных в настоящее время мономолекулярных реакций относится к одному из двух основных типов. Это — либо выбрасывание из молекулы какой-нибудь определенной части, способной к самостоятельному существованию с параллельно протекающим процессом соединения остающихся свободных атомов или радикалов, либо изомерная перегруппировка молекулы. Примерами реакции первого типа может служить изученное Рамспергером ⁽²⁶⁾ разложение азометана, второго типа — переход оптических изомеров пинена. В первом случае процесс сводится к освобождению из молекулы азометана азота, для чего требуется разрыв двух $\text{C}—\text{N}$ -связей с образованием новой $\text{C}—\text{C}$ -связи между двумя метильными группами (см. рис. 3). Кроме этого компенсационного процесса, нужно учитывать также не поддающийся пока расчету, но безусловно резко экзотермический переход азогруппы, находящейся в молекуле, в молекулу газообразного азота. В случае пинена оптическая изомеризация требует разрыва одних и образования других $\text{C}—\text{C}$ -связей. Реакции обеих групп настолько хорошо энергетически скомпенсированы, что среди них совершенно отсутствуют процессы со сколько-нибудь значительным тепловым эффектом и преобладают процессы с нулевой или близкой к нулю теплотой процесса. Эта закономерность, повидимому до сих пор еще никем не отмечавшаяся, может рассматриваться как подтверждение нашей точки зрения, в то время как с классической точки зрения эндо- и экзотермические реакции одинаково вероятны. Указанное обстоятельство дает возможность пред-

сказания преобладающего направления и порядка еще не изученных кинетически процессов, даже процессов пока не наблюдававшихся. Так, например, почти одинаково вероятен мономолекулярный распад паров этилового спирта на альдегид и водород или на этилен и воду или муравьиной кислоты на CO_2 и H_2 или CO или H_2O .

Приведенная точка зрения открывает путь пока только качественного предсказания возможных направлений превращения сложных молекул и возможных примесей и загрязнений к основным продуктам реакции.

Уравнения (11) и (25) не дают возможности судить о величине константы скорости при очень низких температурах. Выше были отмечены причины, по которым эта константа скорости должна быть очень малой величиной. Вследствие того, что уравнение (11), кроме основного члена экспоненциально растущего с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса, содержит второй член, слабо зависящий от температуры (W_{max} очень слабо, но все же зависит от температуры), влияние второго члена можно рассчитывать обнаружить при очень низких температурах. При этом следует ожидать отклонения от нормальной температурной зависимости константы скорости. Однако, при этих температурах мономолекулярный процесс перехода возможен только для реакций с близкой к нулю энергией превращения или для экзотермических процессов.

В этом случае должна существовать некоторая очень малая величина нулевой скорости. Подсчет ее осуществим только в наиболее простых случаях.

Для превращения ортоводорода в параводород, которое возможно вследствие наличия взаимодействия между магнитными моментами ядер в молекуле, он был проведен Вигнером (25); скорость превращения практически не поддается обнаружению на опыте (превращение совершается за сотни лет). Однако, для реакций с меньшим A и большим Q нельзя исключить возможность сохранения некоторой очень малой, но все же, быть может, измеримой скорости при весьма низких температурах. Вероятно по этому типу протекает наблюдавшееся Симоном при температурах 30° и 40° абс. относительно быстрое превращение модификаций твердого кислорода. Отдельные разрозненные наблюдения [см. например замечания Леблана и Закса (26) о поглощении окисью никкеля и др.] говорят за сохранение некоторыми реакциями заметных скоростей при низких температурах. К сожалению, пока отсутствует сколько-нибудь систематическое изучение этого весьма интересного для современной кинетики вопроса.

5. По классической кинетике не приходится ожидать какого-либо закономерного соотношения между теплотой активации и не зависящим от температуры множителем B , который в бимолекулярных реакциях должен равняться общему числу столкновений между молекулами в еди-

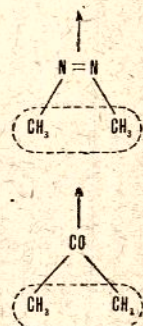


Рис. 3

Т А Б Л И Ц А I
Сводка данных по мономолекулярным реакциям

Р е а к ц и я	Фаза и растворит.	A	$\lg_{10} B$	Q	Влияние давл. и раств. на k скорости	П р и м е ч а н и е
Реакции в газовой фазе						
1. $C_3H_7N_2C_3H_7 = C_6H_{14} + N_2$	Газ	40,9	13,7	$> +20$	очень слабое	По примерному подсчету Рамспергера. Обе реакции изучались только в газовой фазе. Q(?) Примерно подсчитано для первой стадии реакции. Изучалась только в газовой фазе. Истинное ур-ие реакции сложнее, и оно точно не установлено. В жидкой фазе (жидкость и раствор) k скорости только на 50% больше скорости в газе.
$CH_3N_2CH_3 = C_2H_6 + N_2$	»	51,2	16	$> +20$	заметное	
2. $CH_3OCH_3 = [CH_4 + COH_2] = CH_4 + CO + H_2$	Газ	58,5	13,05	$-14(?)$	значительное	
$C_2H_5OC_2H_5 = [C_2H_6 + C_2H_4O] = C_2H_6 + CO + CH_4$	»	?	?		»	
3. $CH_3COCH_3 \rightarrow CO + C_2H_6$	Газ	68,5	15,2	$-0,9$	заметное	В жидкой фазе (жидкость и раствор) k скорости только на 50% больше скорости в газе.
$CH_3CH_2CON \rightarrow CO + C_2H_6$	»	54	12,06	$+2,5$	»	
4. Пинен. Превращение l-формы в d-форму	Газообр.	43,7	14,3	0	k очень мало изменяется при изменении p	
5. $N_2O_5 \rightarrow [N_2O_3 + O_2] \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$	Газообр. $CHCl_3$ CCl_4	24,8 24,5 25,5	13,8 13,7 14,3	$\infty -20$ » »	исключ. слабое делается заметным только ниже 0,01 мм	
6. $NO_2Cl = [NO_2 + Cl] (?) = NO_2 + \frac{1}{2}Cl_2$	Газообр.	28(?)	13(?)			Величины A и $\lg_{10} B$ подсчитаны нами из данных Шпренгера. Возможность отнесения к той же группе сомнительна.
7. $O_3 = O_2 + O$	Газообр.	16	9	-30		

Реакции в жидкой фазе 1

8. $CH_2(COOH)_2 \rightarrow CH_3COOH + CO_2$	плав.	31,8	13,3	$+2,3 \text{ кал}$	В газовой фазе не изучен	В группу 8 собраны довольно-разнородные реакции. Тепловой эффект подсчитан из теплот горения.
Отщепление CO_2 из камфокарб. кислоты	раств. в воде	34,5	15,6	»		
	вода	29,7	13,1	$\infty 0$		
	ацетофенон	29,0	13,2	$> (?)$		

чались

Для реакций в водном растворе с участием H_2O мономолекулярный характер в большинстве случаев вероятно не носит формальный характер, т. к. естественно такие реакции рассматривать как спонтанное преобразование молекулы.

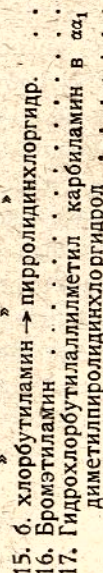
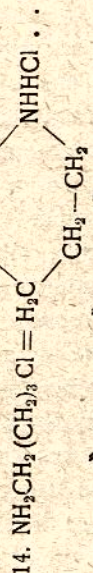
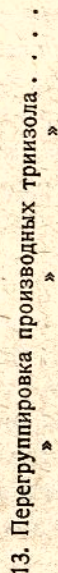
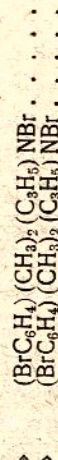
разко экзотермич. процессы

эндотермич, реакция.

2.

бензол	27,8	12,0
100% спирт	32,0	14,3
200% »	30,9	13,6
300% »	31,3	13,8
400% »	29,3	12,5
500% »	30,4	13,0
100% вода	33,1	14,7
вода	31,5	14,9
вода	24,3	13,6
»	25,1	14,6
»	22,9	13,0
»	27,9	15,0
»	28,2	14,9
»	30,5	15,0
лорформ	30,0	16,7
ромформ	27,7	15,2
четырёх- лор этан	24,3	13,6
лорформ	30,4	17,2
четырёх- лор этан	28,0	15,7
C_6H_5OH	25,6	14,0
$CHCl_3$	28,3	18,4
вода	20,8	10,3
$C_2H_2Cl_4$	14,4	6,0
C_6H_6	15,0	4,9
вода	19,8	12,4
»	24,9	15,1
»	22,9	13,6

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow [\text{NH}_4\text{CNO}]$
Метилмочевина $\rightarrow$ в диметиламмониев. соль . . .
асс. диметил мочевины $\rightarrow$ в диметиламмониев.



¹ Основные данные взяты из таблицы Христиансена (Z. Physik. Ch. 104, 470, 1924).

ницу времени, а в мономолекулярных по Поляни и Вигнеру быть некоторой постоянной величиной порядка частоты ν , т. е. лежать между 10^{13} и 10^{14} . Уже беглый взгляд на значение A и $\lg_{10} B$ реакций, собранных в таблице I, показывает на наличие параллелизма между этими двумя величинами. Самые малые величины $\lg_{10} B$ от 8 до 5 соответствуют A от 14 до 15 больших калорий; напротив, аномально большие значения $\lg_{10} B$ (больше 16) соответствуют значениям A , превышающим 30 калорий. Для нитроглицерина с $\lg_{10} B = 19$, $A = 55,5$ калорий. Если учесть, что в таблице собраны данные, полученные на протяжении 30 лет разными авторами, разными методами и при весьма различных условиях, то факт этот не может быть случайным и должен указывать на существование какой-то общей закономерности. Эта закономерность значительно лучше выражена, если брать данные для одной и той же реакции в разных растворителях или для сходных по механизму реакций.

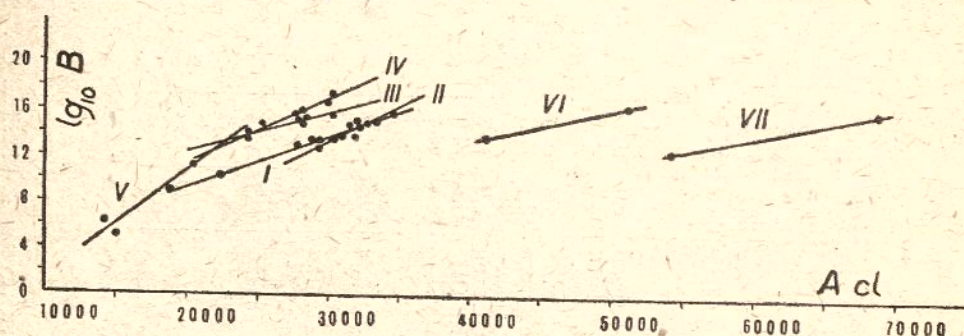


Рис. 4

На рис. 4 по оси абсцисс нанесены A в калориях, по оси ординат $\lg_{10} B$. Прямая I проведена через точки, соответствующее разложению камфокарбоновой и бромкамфокарбоновой кислот в разных растворителях, а также малоновой кислоты в растворе и плаве. Прямая II построена по данным Христиансена и Крамерса для разложения мочевины в воде и спиртовых растворах, а также для метил- и диметилмочевины; III — для diaзосоединений; IV — для четырех замещенных аминов жирного ряда в разных растворителях. Прямая V для изомеризации — галоидо-замещенных аминов жирного ряда в гетероциклы. Прямые VI и VII относятся к реакциям в газовой фазе; VI — проведена по данным Рампспергера для 3-х азосоединений; VII — проведена по данным Гиншельвуда для ацетона и пропионового альдегида. Параллельно и близко прошла бы прямая для трех простых эфиров, разложение которых в газовой фазе в настоящее время изучено.

Для большинства реакций в растворах, приведенных в табл. 1, Q неизвестно, поэтому непосредственная проверка для них формул (25) и (27) невозможна, но для газовых реакций это можно с некоторыми оговор-

ками сделать. На рис. 5 на оси абсцисс вместо A взято $A + Q$. При этом три прямые для групп газовых мономолекулярных реакций практически сливаются в одну прямую, причем на нее же падают точки некоторых других реакций. Самая низкая точка соответствует изомеризации изопропилбромиды. Смысл наблюдаемых для некоторых реакций отклонений от этой прямой и прямой $\lg_{10} B, \left(\frac{A + Q}{\sqrt{A}} \right)$ и более подробный разбор экспериментального материала даны в статье, посланной для напечатания в *Zeitschrift für physikalische Chemie*.

Линейная зависимость между A и логарифмом B указывает на экспоненциальную зависимость B от A , это как раз то соотношение, которое требуется формулой (25), данной в третьем параграфе. Опытный материал недостаточно однозначен для установления степени, в которой A входит в показатель независимого от температуры экспоненциального множителя. В общем результат этот является серьезным доводом в пользу приведенной схемы, но было бы желательно дальнейшее накопление экспериментального материала. Экспоненциальная зависимость между A и B дает очень простое объяснение найденному Полани и Вигнером преобладанию реакций со значением B , лежащим между 10^{13} — 10^{14} . Это связано с преобладанием в таблицах Христиансена и Крамерса реакций с A , лежащим в узких пределах между 22 — 30 *Cal*. Для объяснения аномально-больших и малых B нет необходимости прибегать к новым постулатам, так как эти значения правильно укладываются в более общую закономерность и связаны с очень большими или с очень малыми значениями A (Полани и Вигнеру приходилось объяснять большие значения A наличием цепей и искусственно проводить грань между сходными реакциями или реакциями одного и того же вещества в различных растворителях).

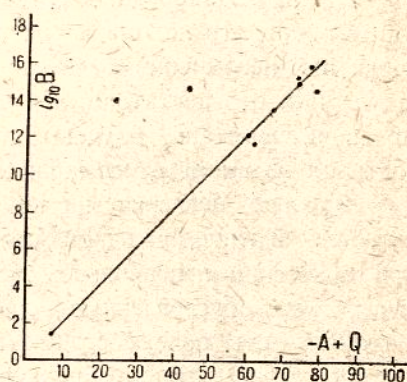


Рис. 5

В табл. 1, кроме $\lg_{10} B$ и энергетических величин, указана также степень постоянства констант скорости при изменении внешних условий. В этом отношении изученные до сих пор реакции, повидимому, нужно разделить на две основные группы. К 1-ой, пока весьма немногочисленной группе относятся процессы, константы скорости которых в широких пределах не зависят от присутствия посторонних веществ и растворителя. К этой группе, кроме разложения пятиоксида азота, относятся также изомеризация пинена, мономолекулярное разложение нитроглицерина и, возможно, разложение азоизопропила. Скорость их очень незначи-

тельно, на несколько десятков процентов, меняется при переходе из газовой в жидкую фазу (жидкое однородное вещество или раствор), при этом почти не изменяется также величина A . Это очень хорошо показано Смилом для пинена. Можно отметить также весьма малое изменение константы скорости малоновой кислоты при переходе из жидкой в твердую фазу. У реакции первой группы особенно резко выражен спонтанный характер превращения, однако повидимому и для них, при очень высоких и очень малых давлениях, наблюдаются заметные изменения K . Существование открытого Шпренгером нижнего предела для термического разложения пятиоксида азота, который необъясним с этой точки зрения, нужно считать опровергнутым последней работой Тольмана и Райса.

Гораздо разнороднее другая более обширная группа реакций, константы скорости которой сравнительно сильно изменяются с давлением. Среди них несомненно имеется ряд реакций, занесенных в число мономолекулярных без достаточных к тому оснований. Другие, например разложение азометана, изучены достаточно тщательно, и мономолекулярность их не вызывает сомнений.

Влияние давления на константу скорости представляет довольно сложное явление, с одной стороны, при сильном давлении, например при сжижении неправильно рассматривать распад изолированной молекулы, как обусловленную одним только действием внутренних сил. Нужно учесть поле соседних молекул, действие которого должно возрастать с увеличением дипольного момента молекулы постороннего газа или растворителя. Так, вероятно, объясняются сравнительно небольшие изменения константы в реакциях первой группы. Для реакций второй группы этого недостаточно. В некоторых случаях возможно допущение о параллельно протекающем моно- и бимолекулярном процессе, причем ненормально сильное влияние давления связано с уменьшением скорости бимолекулярной реакции. Так, вероятно, обстоит дело для описанного Шпренгером разложения хлороксида азота. Но это объяснение не может быть общим, в частности оно неприменимо в тех случаях, где константа скорости сохраняется постоянной во все время разложения, начатого при произвольном давлении, когда нет отвода образующихся газообразных продуктов. В этом случае, повидимому, играет роль суммарное давление газа, и естественно применить представления, положенные в основу работ Райса и Рампсберга и Касселя. Уравнение, предложенное названными авторами, в некоторых случаях вполне удовлетворительно согласуется с экспериментально найденным законом убывания константы скорости с давлением.

Схема не может быть применена в тех случаях, где добавление больших количеств постороннего газа, напр. азота или аргона у Гиншельвуда, I. c., не восстанавливает значений констант, характерных для больших давлений. Но в целом концепция Райса, Рампсберга

и Касселя и представления, развитые в настоящей статье, не исключают, а до известной степени дополняют друг друга.

Эти вопросы требуют дальнейшей тщательной экспериментальной разработки, в виду противоречивости имеющихся опытных данных. Теоретически они будут разобраны подробнее в одной из следующих статей.

Как уже говорилось, совершенно аналогичные схемы должны быть применены к реакциям высшего порядка. Это вытекает как из общности рассуждений, лежащих в основе квантовомеханических построений, так и из термодинамических соображений. Сохранение для бимолекулярной обратимой реакции (идущей в обратном направлении мономолекулярно) старой схемы привело бы к противоречию с выведенным термодинамически уравнением Вант Гоффа. Не останавливаясь здесь подробно на этом вопросе, укажем только, что кроме общей разработки кинетики реакций высших порядков, этот путь открывает возможность решения ряда частных задач.

Так, повидимому, этим путем можно подойти к вопросу о первичном механизме реакций окисления. Старыми работами подчеркивалась роль перекиси в процессах этого типа. Позже неоднократно высказывались возражения против этой схемы и в качестве отправной точки бралась реакция диссоциации кислорода на атомы ⁽²⁷⁾. С развитой здесь точки зрения требующий затраты 120 калорий процесс диссоциации представляется менее вероятным, чем процесс спонтанной перегруппировки столкнувшихся двух молекул в перекись, без прямого разрыва связи. В большинстве случаев это будет процесс с полной внутренней компенсацией и даже экзотермический. Образование свободных атомов кислорода может также идти по этой схеме с одновременным образованием окиси. Этот процесс вообще значительно менее вероятен, чем процесс образования перекиси. Роль его в процессах окисления могла бы быть существенной только в том случае, если бы длина цепей, образуемых свободным кислородным атомом, значительно превышала длину цепей, начинающихся от молекул в перекиси. Сказанное не меняет основных уравнений цепной теории процессов горения, также сохраняется прежнее объяснение действия ингибиторов, но предлагаемая схема открывает новые возможности для объяснения случая сильного ускорения реакции некоторыми примесями, которые могут облегчать процесс спонтанного распада, дающий начальные центры. О возможности применения представления квантовой механики к гетерогенным и каталитическим реакциям уже указывалось в предварительном сообщении, напечатанном в *Nature*. Некоторые соображения в этом направлении приведены в работе Лангера.

А. Н. Фрумкин любезно обратил наше внимание на работу Шваба, указавшего на рост константы B с увеличением A для каталитических газовых реакций. Данные этой работы подтверждает законность распространения квантовомеханических представлений на гетерогенные

процессы. Действительно для мономолекулярного каталитического распада молекул спирта в Лангмюировском адсорбционном слое *B* оказывается связанным с *A* той же экспоненциальной зависимостью.

Мы остановимся вкратце на некоторых предсказаниях, которые могут быть сделаны из теории. Кроме приведенных в таблице I, множество других реакций должны протекать по мономолекулярному закону, если при более низких температурах не наступит гетерогенная каталитическая реакция на стенках сосуда. Так можно ожидать мономолекулярности для разложения сложных эфиров на углекислый газ и углеводород, для разложения спиртов на воду и непредельный углеводород, для разложения нитрометана и т. д. Для многочисленных процессов изомеризации, особенно в тех случаях, когда изомеризация сопровождается большим *Q*, например для бензидиновой перегруппировки, для перехода пинена в дипентен и т. д. Можно напротив привести множество примеров реакций разложения, которые не могут идти мономолекулярно. Так например, разложение азотистоводородной кислоты HN_3 должно быть бимолекулярным, так же как разложение анилина и т. д. В других случаях наиболее естественным будет путь автокаталитической гетерогенной реакции (разложение металлических гидридов и т. д.). До сих пор мы разбирали только мономолекулярные реакции.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность профессору Я. И. Френкелю за интерес к работе и ряд ценных замечаний при ее выполнении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Загулин, Ковальский, Копп, Семенов. Журнал физич. химии. **1**, 1930. Z. Phys. Ch. B. **6** (1930).
2. C. Hinshelwood and Tompson. Proc. Royal Soc. **122**, 610 (1929).
3. Christiansen und Kramers. Z. physik. Chem. **104**, 451 (1923).
4. Семенов. Z. Physik. B. **2**, 161 (1929).
5. Daniels and Johnston. J. Am. Ch. Soc. **43**, 53 (1921).
6. Hinshelwood. Proc. Royal Soc. A. **113**, 221 (1927); **111**, 245 (1926); **114**, 84 (1927); **115**, 215; 51 (1929).
7. Rampsperger. J. Am. Ch. Soc. **49**, 1495 (1927); J. Am. Ch. Soc. **50** (1928).
8. Rampsperger and Tolman. Proc. Nat. Acad. **16**, 6 (1930).
9. Fowler and Rideal. Proc. Royal Soc. A. **113**, 570 (1927).
10. Tolman, Jost and Dickinson. V. **13**, 188 (1927).
11. B. Lewis. Science **66**, 331 (1927).
12. Hinshelwood. Proc. Royal Soc. L. cit.
13. Polanyi und Wigner. Z. physik. Chem. A. **139**, 439 (1929).
14. Rampsperger. J. Am. Ch. Soc. **50**, 123 (1928).
15. Heitler u. London. Z. Physik. **44**, 455 (1927); London. Z. Physik. **46**, 455 (1928); London. Z. Physik. **50**, 24 (1928); Heitler. Z. Physik. **51**, 805 (1928); Heitler u. Herzberg. Z. Physik. **53**, 52 (1929) и другие работы.

16. Fowler a. Nordheim. Proc. Roy. Soc. **119**, 173 (1928); Nordheim, Proc. Royal Soc. **121**, 626 (1928).
17. Gamow. Z. Physik. **51**, 204 (1928).
18. Gurney a. Condon. Phys. Rev. **33**, 127 (1929).
19. Oppenheimer. Phys. Rev. **31**, 69 (1928).
20. Bourgin. Proc. Nat. Acad.
21. Langer. Phys. Rev. **34**, 92 (1929).
22. Rice. Phys. Rev. **34**, 14512 (1929).
23. Roginsky, and Rosenkewitsch. Nature (1930).
24. Jeffreys. Proc. Lond. Math. Soc. **23**, 428 (1924).
25. Bonhoeffer und Harteck. Z. physik. Chem. (1929).
26. Rampsperger. J. Am. Ch. Soc. **49**, 1495 (1927).
27. Катализ Труды 3-й Физико-химической конференции. Доклады Бах-Николаевой, Семенова и дискуссия по докладам.

Ленинград.

Государственный физико-технический
рентгеновский институт.

Поступило в Редакцию
7 марта 1930 г.