ДИСКУССИЯ

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ТЕОРИИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Н. Н. Семенов

Цепная теория, одна из основных теорий химической кинетики, начала развиваться в период 1926—1934 гг., когда советскими учеными были открыты новые экспериментальные факты, оказавшиеся в резком противоречии с существовавшими ранее представлениями. На основе этих фактов советские ученые начали создавать цепную теорию химических реакций. Именно под влиянием этих советских работ в период 1928—1934 гг. поднялась широкая волна исследований цепных реакций в различных лабораториях как в Советском Союзе, так и в зарубежных странах.

Таким образом, приоритет в создании теории цепных реакций принадлежит советской науке. Пионерское значение этих советских работ в деле развития химической кинетики общепризнано. Лишь один Н. С. Акулов [1] в статье «За передовое направление в развитии учения о химических превращениях» называет теорию, данную советскими учеными, эклектической, и заявляет, что школа Института химической физики не внесла ничего ценного, не сыграла никакой руководящей роли в развитии теории цепных реакций. Тем самым Н. С. Акулов искажает историческую истину.

В указанной статье Н. С. Акулов утверждает также, что будто бы и после 1934 г. развитие цепной теории попытались возглавить иностранные ученые. Это неверно и также незаслуженно умаляет приоритет советской науки. Руководящая роль в области учения о цепных реакциях и после 1934 г. и по сей день в основном сохраняется за советской наукой, в результате работ советских ученых разных школ (В. Н. Кондратьев, А. А. Ковальский, С. С. Медведев, К. И. Иванов, А. В. Фрост, М. В. Поляков и многие другие).

Обо всех этих успехах советской науки, обо всех советских ученых, которым мы этими успехами обязаны, Н. С. Акулов не говорит ни слова в своей книге [2] и дискуссионной статье [1]. Всех их он полностью игнорирует и считает, что лишь ему принадлежит честь поддержания престижа советской науки в области цепных реакций (см. [1], стр. 1044, 1051 и [2] стр. 18, 19). Это не соответствует действительности. Самого Н. С. Акулова нельзя причислить к тем многочисленным советским ученым, которые с успехом развивают сейчас цепную теорию. Его работы носят чисто математический характер обработки существовавших ранее в цепной теории понятий и идей. В них игнорируется современное химическое содержание цепной теории, возрождаются неправильные, устаревшие представления Христиансена и Крамерса. Выдвинутая Акуловым теория автогенезиса является глубоко ошибочной.

Как всякая новая обширная теория, цепная теория имела своих предшественников, в основном русских ученых, занимавшихся в конце прошлого и самом начале этого века каталитическими и сопряженными реакциями и развивавших представления о сложности химических процессов, влиянии среды на протекание процесса, о роли промежуточных веществ в химических процессах (А. И. Ходиев, Н. А. Меншуткин, Г. Г. Густавсон, А. Н. Бах, Н. А. Шилов и др.). Работы этих ученых сыграли существеннейшую роль в общем развитии химической кинетики.

В особенности это следует отнести к работам А. Н. Баха [3] (1897) и Н. А. Шилова [4] (1905).

Это химическое направление кинетики, фиксирующее внимание на сложности химических процессов, характерно для русской науки на протяжении последних 100 лет. Цепная теория является дальнейшим этапом этого передового направления отечественной науки в том смысле, что она базируется и развивает далее представления о сложности химического процесса, о глубоких изменениях, претерпеваемых молекулой в ходе развития реакции.

В своей дискуссионной статье Н. С. Акулов [1] обвиняет меня в том, что я замалчивал и продолжаю замалчивать работу Н. А. Шилова (1905).

Действительно, в моей книге [5] 1934 г. отсутствует анализ развития русской химической кинетики, что является большим недостатком этой моей книги. В частности, нет там упоминания о работе Н. А. Шилова [4] (1905), которая мне тогда была неизвестна. Неверно, однако, что за последние 5—7 лет я замалчиваю значение работ А. Н. Баха и Н. А. Шилова. Наоборот, в печати и в докладах я подчеркивал важность их работ, сыгравших значительную роль в общем развитии химической кинетики (см., например, статью в Успехах химии [6], доклад на общем собрании Академии наук СССР [7] и доклад на юбилейном собрании Академии наук СССР 1947 г. [8]).

Акулов пропагандирует в своей статье существенно иную точку зрения. Он утверждает, вопреки действительности, что Н. А. Шилов в 1905 г. открыл разветвленные и неразветвленные цепные реакции и дал их полную теорию. По Акулову последующие советские авторы (кроме самого Акулова) якобы не внесли в цепную теорию ничего существенно нового. Нельзя, однако, смешивать теорию цепных реакций и представления о цепных реакциях с теорией сопряженного окисления и представлениями Баха — Шилова о сопряженных реакциях. Это разные представления, разные теории.

Н. А. Шилов вообще не мог открыть цепные реакции, так как и до сих пор не установлено, что изучавшиеся им реакции в водных растворах относятся к цепным. Наоборот, есть основания утверждать, что реакции эти идут по ионному механизму и не сопровождаются развитием цепей. В 1905 г. Н. А. Шилов, конечно, не мог создать цепную теорию, да еще полную цепную теорию. Для этого в то время не было нужных фактов и представлений. Всякий, кто прочтет книгу Н. А. Шилова, может легко убедиться в сказанном. Поэтому А. Н. Бах и Н. А. Шилов, сыгравшие значительную роль в общем развитии химической кинетики и тем способствовавшие возникновению цепной теории, не являются, равно как и Д. В. Алексеев [9], авторами цепной теории, ими не были открыты цепные реакции.

Н. С. Акулов считает, что отрицание его утверждения о том, что Н. А. Шилов открыл цепные реакции и создал их полную теорию означает передачу приоритета в этом вопросе в руки иностранных ученых. Это утверждение также совершенно неверно и связано с тем, что Акулов с давних пор явно переоценивал значение работы Христиансена и Крамерса [10] (1923). На самом же деле работа Христиансена и Крамерса (1923), основанная на неверных представлениях и приведшая к неправильным с точки зрения теории и опыта результатам, не сыграла никакой положительной роли в возникновении и развитии цепной теории. Эта работа отражает противоположную нашей отечественной науке тенденцию, рассматривая химический процесс с чисто физической точки зрения, игнорируя специфику химического превращения.

Представление о чисто энергетических цепях Христиансена и Крамерса теоретически неверно. Опыт также показал, что это представление не соответствует действительности. Это неправильное представление практически исчезло из науки уже в 30-х годах. Попытки возрождения этого представления Христиансена и Крамерса в работах Акулова наносят вред науке о цепных реакциях. На словах критикуя Христиансена и Крамерса за второстепенные недочеты их «теории», Акулов фактически пропагандирует основную их порочную идею, широко применяя ее в своих книге [2] и статьях [11].

Цепная теория была создана, разумеется, многими учеными, и она продолжает развиваться и по сие время. Однако решающими моментами в создании цепной теории явились: 1) работы коллектива советских ученых в Ленинграде в период 1926—1934 гг. [12—59], приведшие к открытию разветвленных цепных реакций и показавшие широкую распространенность разветвленных и неразветвленных цепных реакций в химии, и 2) появление в 1934 г. книги «Цепные реакции» [5], где была дана общая теория разветвленных и неразветвленных цепных реакций и было показано, что цепной механизм характерен для большинства газовых реакций и для многих реакций в жидкой фазе. Именно поэтому мы можем говорить о приоритете советской науки в создании цепной теории.

Цепная теория отнюдь не была завершена этими работами советских ученых (в период 1926—1934 гг.). В этих работах, конечно, было еще много незаконченного, много недостаточно ясного. Главный недочет их заключался в недостаточной химической конкретности, в отсутствии связи между цепной теорией и теорией химического строения А. М. Бутлерова.

Дальнейшее (после 1934 г.) развитие цепной теории пошло именно по линии устранения этих недостатков. Этот новый период развития цепной теории характеризуется стремлением глубоко проникнуть в химический механизм разных типов цепных реакций, стремлением связать закономерности цепных реакций с закономерностями органической и неорганической химии. Этот новый период развития цепной теории, несмотря на большие успехи, еще не закончен. Цель этого периода — установление связи цепной теории с теорией реакционноспособности в органической химии, т. е. в создании конкретной теории химического процесса. В этом дальнейшем развитии цепной теории деятельное и во многих вопросах руководящее участие принимают различные советские ученые.

Приоритет нашей отечественной науки в деле создания учения о цепных реакциях стоит прочно. Традиционное химическое направление кинетики, фиксирующее внимание на сложности химического процесса, было создано русскими учеными прошлого и начала этого века, и таким образом русские ученые были предшественниками цепной теории.

Советские ученые в 20-х и 30-х годах открыли и изучили основные явления, характерные для цепных реакций, и создали теорию цепных реакций, как общее учение о большом классе химических превращений. В современном развитии учения о цепных реакциях советские ученые разных школ в основных вопросах занимают ведущее положение.

Все эти вопросы истории развития цепной теории подробно рассмотрены мною в статье «О цепных реакциях в химии», напечатанной в майском номере журнала «Успехи химии» [60]. К этой статье я и отсылаю читателей для более подробного ознакомления с указанными вопросами.

* * *

Основное содержание дискуссионной статьи Н. С. Акулова [1] заключается в том, что он пытается убедить читателя, будто существуют два принципиально различных направления в цепных реакциях. Одно, старое, направление Семенова, которое Акулов в этой статье дискредитирует как направление, якобы имеющее малое значение и содержащее принципиальные ошибки, и другое «передовое» направление, развиваемое Н. С. Акуловым.

Для читателя чрезвычайно важно выяснить, существуют ли на самом деле два различных течения в этой области науки, и имеет ли здесь место в действительности принципиальная борьба мнений вокруг основных вопросов теории цепных реакций. Прежде всего следует внести полную ясность в вопрос о том, существует ли вообще какое-то особое направление в теории цепных реакций, возглавляемое Н. С. Акуловым.

Судя по его книге 1940 г. [61], такое направление существовало и заключалось оно в том, что взамен цепной теории Н. С. Акулов предложил новую «теорию автогенезиса». Эта неправильная концепция в своем первоначальном виде предлагала отказаться от применения молекулярных моделей в химической кинетике и перейти к постулатам, выдвигаемым на основе «смелой научной интуиции». По этому принципу было составлено в качестве универсального постулата простого вида уравнение, к которому Акулов предлагал свести все многообразие протекания химических реакций, что, конечно, совершенно невозможно. Уравнение это содержит время в явном виде и, как нетрудно показать, противоречит основным принципам материалистического мировоззрения. Отсюда следует, что оно принципиально не может быть выведено ни из каких материалистических атомно-молекулярных предпосылок.

Немудрено, что вскоре выяснилась несостоятельность этой «теории». Даже сам Н. С. Акулов перестал ею пользоваться в своих статьях. Однако в последнее время он вновь начал пропагандировать свою «теорию автогенезиса». В книге 1951 г. Н. С. Акулов [2] уделяет ей 20 страниц. Правда, во всей остальной части книги Н. С. Акулов этой своей «теорией» не пользуется, как бы забывая о ней, и стоит на позициях обычной цепной теории. Но вот в дискуссионной статье [1] он опять пропагандирует свою «теорию» автогенезиса и пытается выдать эту идеологически неправильную «теорию» за передовое направление химической кинетики. От такого «передового» направления ничего кроме вреда советской науке ждать нельзя.

Таким образом, в вопросе о «теории автогенезиса» действительно есть две принципиально различные точки зрения. Одной придерживается Н. С. Акулов и пять — шесть его последователей, а другую разделяют, как я думаю, почти все советские ученые, занимающиеся химической кинетикой и теорией горения. Так обстоит дело с единственной попыткой Н. С. Акулова создать собственное оригинальное направление в химической кинетике.

Однако большинство работ Н. С. Акулова за последние 6—7 лет не имеет отношения к «автогенезису». В этих своих работах он как бы забывает об этой «теории» и занимается математической обработкой обычной цепной теории. Спрашивается, создает ли Акулов какую-то новую, отличную от старой, цепную теорию? Нет, никакой новой цепной теории Н. С. Акулов не создает, он не внес никаких новых понятий в эту область знания. Он пользуется только теми понятиями, которые ранее существовали в цепной теории. В своих работах он стремится внести лишь некоторые небольшие уточнения в существовавшую ранее математическую теорию разветвленных цепных реакций или развивает далее эту теорию применительно к отдельным вопросам теории горения, проводя свои расчеты на основе старых наших работ 30-х годов. К сожалению, и в этой части работы Н. С. Акулова носят сугубо формальный характер и приводят часто к ошибочным выводам. Н. С. Акулов не только не создал новой цепной теории, не только не внес каких-либо новых понятий в существующую цепную теорию, но даже в области дальнейшей математической разработки существующих физических понятий цепной теории он внес больше ошибок, чем конкретных уточнений.

Необходимо особенно подчеркнуть, что Н. С. Акулов вообще не занимается основными вопросами современной цепной теории, игнорирует наиболее злободневные вопросы связи цепной теории с химией. Таким образом, никакой цепной теории Н. С. Акулова нет, никаких двух, противоположных, борющихся между собой цепных теорий не существует. Дискуссионная статья Н. С. Акулова поэтому не носит принципиального характера, она рассчитана на то, чтобы неверной искусственной критикой нашей школы создать у читателя неправильное впечатление, будто действительно существует какая-то новая цепная теория Акулова.

Я принужден в дальнейшем в этой статье более подробно остановиться на всех этих, имеющих, к сожалению, малое принципиальное значение, вопросах, а также дать ответ на те многочисленные критические замечания в адрес моих работ, которые сделаны Н. С. Акуловым в разбираемой его дискуссионной статье.

О «теории» автогенезиса

В 1940 г. Н. С. Акулов [61] начал развивать свою так называемую «теорию автогенезиса», которую он рассматривал как начало «создания принципиально нового учения о химических превращениях» (стр. 12).

Эта теория приводит к двум «универсальным» уравнениям химической кинетики довольно простого вида, которые по Н. С. Акулову, должны были описывать любые химические превращения. Первое из них имеет вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(\alpha + \frac{d\alpha}{dt}t\right)(1-\alpha), \qquad (1)$$

α обозначает долю прореагировавшего исходного вещества. Н. С. Акулов дает следующее решение уравнения (1):

При $t < \tau$ $\qquad \alpha = 0 \quad$ и $\quad \frac{d\alpha}{dt} = 0.$

При $t = \tau$ $\qquad \alpha = 0, \frac{d\alpha}{dt} = \frac{2}{\tau}$

(скорость скачком достигает конечного значения при $t = \tau$).

При $t > \tau$

$$\frac{t}{\tau} = -\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha}, \quad \text{откуда} \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{\tau - t(1-\alpha)}.$$

Здесь τ — некоторое характерное для каждой реакции время.

Если в начальный момент $t = 0$, α не равно нулю, но имеет некоторое значение α_0, то решение основного уравнения будет иметь вид:

$$\frac{t}{\tau} = \frac{-\ln(1-\alpha)+\ln(1-\alpha_0)}{\alpha}. \qquad (2)$$

Н. С. Акулов приводит также другое основное уравнение, являющееся обобщением (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(\alpha + \frac{d\alpha}{dt}t + c\right)(1-\alpha), \qquad (3)$$

где c — константа, различная для разных реакций.

Решение этого уравнения при условии $\alpha = 0$ при $t = 0$ будет

$$\frac{t}{\tau} = -\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha + c\tau}, \qquad (4)$$

а при $\alpha_{(t=0)} = \alpha_0$

$$\frac{t}{\tau} = \frac{-\ln(1-\alpha)+\ln(1-\alpha_0)}{\alpha + c\tau}.$$

Проанализируем уравнения (1) и (3).

Случай $\alpha = 0$ при $t = 0$. Этот случай характерен тем, что система в течение времени от $t = 0$ до $t = \tau$ не претерпевает никаких изменений ($\alpha = 0$). Этот период, когда реакция не идет, Акулов назвал периодом ложного равновесия. При $t = \tau$ скорость вдруг скачком меняется от нуля до конечного и к тому же максимального значения и далее постепенно падает. Такого рода поведение химической да и вообще любой системы, конечно, невозможно.

Если в состоянии макроскопической системы происходит некий качественный скачок, то скачок этот всегда является следствием постепенного накопления неких пусть малых, но вполне определенных количественных изменений, происходящих в системе в период, предшествующий скачку. Это положение есть прямое следствие диалектического материализма. Скачок не может произойти, если в предшествующий скачку период времени в системе нет никаких количественных изменений или если эти изменения сколь угодно малы, будучи в пределе равны нулю.

В случае, когда $\alpha_0 > 0$, реакция согласно уравнению (2), идет с самого начала с измеримой постепенно возрастающей, а затем спадающей скоростью.

Однако нетрудно показать, что и в этом случае «теория» Н. С. Акулова приводит к противоречию с материалистическим мировоззрением, поскольку при разных начальных условиях (разные α_0) идентичные системы (с одинаковым α), как оказы-

вается, будут реагировать с разной скоростью*. Такой же результат мы получаем и при решении уравнения (3). Этот результат явно указывает на неправильность исходных уравнений Н. С. Акулова, ибо основным положением материалистической науки о природе является то проверенное всем опытом человечества положение, что если мы будем брать одни и те же вещества и ставить их в совершенно одинаковые условия, то и процессы в этих идентичных физико-химических системах пойдут всегда совершенно одинаковым путем. Детальный разбор недостатков теории автогенезиса дан мною в статье, напечатанной в майском номере журнала «Успехи химии» [60]. Поэтому я не буду здесь приводить доказательств полной несостоятельности этой «теории».

На основании подробного ознакомления с теорией автогенезиса я принужден констатировать, что теория автогенезиса является лженаучной теорией. Советская наука должна от нее избавиться. Формулы автогенезиса в лучшем случае могут применяться для некоторых отдельных случаев кинетики, как чисто эмпирические формулы с двумя произвольно подобранными константами, не имеющими никакого физического смысла.

Нельзя, однако, оставить без внимания те приемы, при помощи которых Н. С. Акулов пропагандирует эту неправильную «теорию».

Как мы видели, критика «теории» Н. С. Акулова как теории идеологически порочной, в частности, базируется на том факте, что уравнение (1) автогенезиса предусматривает возможность возникновения скачка скорости реакции от нуля до конечной величины при отсутствии определяемых предварительных изменений системы только в результате действия времени, как такового.

Поэтому Акулову приходится либо признать, что его теория действительно приводит к такой нелепости, либо сделать вид, что он никогда не говорил и не предполагал, что в периоде $t \leqslant \tau$ в системе не происходят изменения. Н. С. Акулов встал на этот второй путь. Вот что он пишет в своей дискуссионной статье 1952 г. [1]:

«Семенов и его сотрудники... сосредотачивают внимание на отдельных мелких недостатках или тех или иных (сравнительно редких) случаях технического недосмотра. Так, например, во введении к моей монографии 1940 г. я говорю, что может быть случай, когда «реагенты приведены в соприкосновение и реакция возможна, однако в течение определенного времени не идет, и затем вдруг наступает спонтанно». Здесь нужно было сказать «практически не идет». Можно указать и еще одну фразу, где в моей (Акулова) книге пропущено слово «в пределе». То, что эти пропуски случайны и не отражают моих (Акулова) научных позиций, видно каждому непредубежденному читателю, ибо я (Акулов) ясно указываю (стр. 22) следующее: «Наши формулы показывают, что в действительности в периоде индукции идет непрерывное накопление новых веществ».

Не в двух местах книги, а в четырех, и вовсе не по недосмотру Н. С. Акулов пишет о том, что в периоде, предшествующем скачку (в периоде, который Н. С. Акулов знаменательно назвал «периодом ложного равновесия»), реакция не идет вовсе. Приведем четыре соответствующие цитаты [61]:

1) «Мы получаем новый закон динамики химических реакций, замечательной особенностью которого является то, что он действительно в согласии с опытом объясняет возможность неустойчивого равновесия вещества и последующего химического его превращения, когда скорость процесса меняется внезапно, т. е. «скачком» от нуля до конечной величины» (стр. 11).

2) «Когда реагенты приведены в соприкосновение и реакция возможна, однако в течение определенного времени не идет, а затем вдруг наступает спонтанно» (стр. 10).

3) «Наличие периода ложного равновесия в ходе химических реакций сближает в известном смысле химические превращения материи с радиоактивными ее превращениями. И те, и другие наступают внезапно, «спонтанно» (стр. 10).

4) «В начальный момент, когда реагенты приведены в соприкосновение, количество продуктов $\alpha = 0$. Тогда и с к о р о с т ь реакции р а в н а н у л ю, т. е. реакция не идет. Мы получаем, таким образом, неустойчивое или ложное равновесие системы. Э т о у с л о в и е н е б у д е т н а р у ш а т ь с я и с т е ч е н и е м в р е м е н и, о д н а к о л и ш ь д о т е х п о р, п о к а t н е д о с т и г н е т м о м е н т а, р а в н о г о τ. В этот критический момент... скорость реакции $\frac{d\alpha}{dt}$ скачком получает конечные значения» (стр. 19).

На стр. 21 Н. С. Акулов [61] пишет: «от момента, когда вещество приведено в состояние, в котором возможно его химическое превращение, до критического момента скачка, скорость реакции может быть в пределе равной нулю». Эта слегка измененная формулировка не меняет дела, ибо, если сказать «может быть в пределе равной нулю», то это и означает, что Н. С. Акулов предполагает возможной сколь угодно малую, сколь угодно близкую к нулю скорость в «периоде ложного равновесия». Таким обра-

* См., например, рис. 16 на стр. 73 книги Н. С. Акулова [61]. Система кривых отвечает разным α_0. На каждой кривой мы можем выбрать точку, где α имеет какое-либо определенное значение, например, α_1. Все такие системы идентичны, между тем скорость реакции $\frac{d\alpha}{dt}$ в точках $\alpha = \alpha_1$ будет для каждой кривой разная.

зом, утверждение Н. С. Акулова, что его истинная позиция не такова и что она ясна всякому непредубежденному читателю,— неправильно и указывает на неискренность самого Н. С. Акулова. В действительности же выпадает из всей первой части книги Н. С. Акулова лишь приведенная им цитата со стр. 21. Посмотрим, действительно ли (как утверждает Н. С. Акулов в этой цитате) его формулы показывают, что в «периоде индукции идет непрерывное накопление новых веществ». Формулы эти приведены выше. Из них следует что при $t < \tau$, $\alpha = 0$, но если $\alpha = 0$, значит, никаких новых веществ не образуется, ибо эти новые вещества не могут самопроизвольно зародиться, а могут получиться лишь из исходных веществ, иначе мы вступили бы в противоречие с законом сохранения материи *. Значит, именно эта цитата, приписывающая формулам Акулова то, что в них не содержится, случайна, неправильна и не отражает позиции Н. С. Акулова. Отметим, что Н. С. Акулов оборвал цитату, не закончив полной фразы. На стр. 22 фраза эта кончается так: «новых веществ в столь незначительном количестве, что в пределе оно равно нулю». Так вот в чем дело. Значит на стр. 22 фраза заканчивается утверждением, что никаких качественно новых веществ не образуется, что, конечно, и отвечает формулам Н. С. Акулова. Конец фразы отрицает ее начало.

Итак, совершенно ясно, что Н. С. Акулов в своей теории автогенезиса полностью стоял на точке зрения, что в периоде индукции $t < \tau$ не идет никаких процессов и что в момент $t = \tau$ скорость скачком приобретает конечное значение, в противоположность тому, что он пишет в дискуссионной статье 1952 г. [1].

Н. С. Акулов [1] применяет недопустимые приемы опорачивания нашей правильной критики его теории автогенезиса при обсуждении им вопроса о ложных равновесиях и периоде индукции.

Как известно, под истинным термодинамическим равновесием понимается такое состояние, когда скорости прямой и обратной реакции равны. Под ложным равновесием в применении к химии в конце прошлого столетия разумелось такое состояние реакционной системы, когда реакция вовсе не идет, хотя система находится вдали от термодинамического равновесия. Ложным равновесием особенно занимался Дюгем, причем им было проделано много опытов, подтверждающих, по его мнению, наличие ложного равновесия в ряде реакций. Впоследствии Боденштейн показал, что опыты Дюгема были ошибочны, а значит, не было основания говорить о ложном равновесии**. Это не означает, однако, что в природе не существуют термодинамически неравновесные системы, не обнаруживающие тенденции к изменениям. Например, экстраполируя к температуре — 70° С найденную для высоких температур закономерность образования этана из этилена и водорода [62], мы убеждаемся, что при атмосферном давлении в 1 см³ смеси (что составляет $\sim 10^{19}$ пар молекул C_2H_4 и H_2 в 1 см³) одна молекула этана может образоваться в среднем спустя время, измеряемое тысячей миллиардов лет. Но это и означает, что никаких следов реакции смеси $H_2 + C_2H_4$ не будет обнаружено в течение веков.

Подобный же результат получается для смеси $H_2 + O_2$ при комнатной температуре, если положить энергию активации для прямой реакции $H_2 + O_2 = H_2O_2$ порядка 60 ккал, что вряд ли завышено ***.

---

* Впрочем Акулов не смущается противоречием его теории закону сохранения материи. Так, на рис. 5 его книги 1940 г. приведен случай, когда при $t = \tau$, $\alpha = 0$, $(1 - \alpha) = 1$, а количество промежуточных продуктов ε скачком достигает большого значения. Ясно, что промежуточные продукты могут образоваться только из исходных веществ. Насколько увеличится ε, настолько увеличится доля исчезнувшего исходного вещества α. Между тем на рис. 5, а также в соответствующих формулах, принимается, что при $\alpha = 0$ и $1 - \alpha = 1$, ε приобретает конечное значение, что противоречит закону сохранения материи.

** Дюгем полагал, что при изменении температуры или концентрации (а не времени) скорость реакции в области ложного равновесия остается точно равной нулю. Акулов обвиняет меня в том, что я якобы придерживаюсь этой неверной точки зрения Дюгема. Это не так. В моей теории пределов (которой я пользуюсь и в моей книге, критикуемой Акуловым) я полагаю, что при температуре ниже критической скорость реакции равна $w = \frac{n_0}{1 - \alpha}$ (стр. 907), где α при $T < T_к$ меньше 1. При очень малом n_0 и скорость реакции ничтожно мала, «практически равна 0». Таким образом я утверждаю, что скорость здесь имеет хотя и малое, но вполне определенное значение. α является функцией температуры. При $T > T_к$, α делается больше 1 (переход через предел). При этом скорость реакции делается весьма большой («поднимается до очень больших величин»). При любой температуре $T > T_к$ скорость растет во времени до больших величин, как это видно из формул, приведенных на стр. 88 моей книги [5].

Моя теория пределов не имеет ничего общего со взглядами Дюгема на ложные равновесия. Она является всеми признанной материалистической теорией, признанной, в частности, и самим Н. С. Акуловым, как это видно из других его работ. Почему эту теорию он считает «пропагандой махизма» остается на совести Н. С. Акулова.

*** Конечно, подобный результат может получиться лишь для истинной гомогенной реакции при наличии совершенно некатализирующих реакцию стенок.

Поэтому мне совершенно непонятно, почему Н. С. Акулов [1] считает (см. стр. 1047), что этот приведенный в моей книге пример отсутствия реакции в смеси $H_2 + O_2$ при комнатной температуре следует рассматривать как идеалистическую ошибку и как пропаганду «махистских теорий».

Само собой разумеется, что если в системе в данное время не идет никакого химического процесса, то без изменения условий он никогда и не начнется, сколь долго система ни находилась бы в данном состоянии. Никто никогда не предполагал, что по истечении некоторого промежутка времени система, ранее не обнаруживавшая никакой реакции, вдруг начнет реагировать без всяких изменений внешних условий, только за счет течения времени как такового. Даже идеалист, по своему физическому мировоззрению, Дюгем никогда не предполагал, что его ложное равновесие может без изменения температуры или концентрации исходных веществ вдруг закончить существование и смениться периодом реакции.

Как мы видели из приведенных цитат и формул Н. С. Акулова, именно он ввел представление о том, что ложное равновесие, где не идут никакие химические процессы, вдруг в некий момент $t = \tau$ сменяется состоянием реакции. Именно Н. С. Акулов ввел понятие «периода ложного равновесия», понимая под этим тот период от $t = 0$ до $t = \tau$, когда, по его мнению, в системе нет никаких изменений, когда она находится в ложном равновесии, беспричинно сменяющемся в момент $t = \tau$ периодом реакции. Этот «период ложного равновесия» Н. С. Акулов отождествляет с периодом индукции, наблюдаемым на опыте для тех типов реакций, где имеет место автоускорение (автокаталитические реакции, цепные, разветвленные реакции выше предела).

Н. С. Акулову и никому другому принадлежит бесспорный приоритет как в выдвижении указанного представления, так и в введении термина «период ложного равновесия», ранее никогда не встречавшегося в научной литературе. Поэтому он, и только он, несет ответственность за эти лженаучные понятия.

Посмотрим теперь, как я трактую вопрос о периоде индукции в моей книге «Цепные реакции» [5]. На стр. 88 я даю формулы (97) хода скорости реакции со временем для разветвленных цепных реакций выше предела

$$w = \frac{n_0}{\delta - \beta}\left(e^{\left(\frac{\delta-\beta}{\Delta\tau}\right)t} - 1\right).$$

Мы видим, что никаких спонтанных скачков эта формула не дает. По подобному же экспоненциальному закону растет и доля прореагировавшего вещества $\alpha = \int_0^t w dt$.

Из этих формул следует, что w и $\alpha = \int_0^t w dt$ с самого начала ($t = 0$) растут по единому закону с течением времени. Только благодаря малой чувствительности приборов, мы замечаем реакцию лишь спустя некоторое время τ, когда w и $\alpha = \int_0^t w dt$ вырастут до измеряемых нашими приборами величин. Таким образом, период индукции τ, с нашей точки зрения, есть понятие условное, зависящее от чувствительности применяемых приборов. Это я подчеркиваю во многих местах моей книги. Например, на стр. 380 я пишу: «на самом деле реакция идет с самого начала по закону $\Delta p = Ne^{\varphi t}$, но только при малых значениях t, w столь мало, что обычным методом измерения невозможно констатировать реакцию. Период индукции определяется попросту чувствительностью приборов».

Таково действительное положение с высказываниями Дюгема, Н. С. Акулова и моими.

Посмотрим теперь, как все это дело изображает Н. С. Акулов. В главе 3 части I книги «Теория цепных процессов» Н. С. Акулов [2] пишет: «Такой период в развитии реакции был назван Дюгемом периодом ложного равновесия. Вслед за периодом ложного равновесия в ходе реакции происходит столь быстрое увеличение скорости, что имеет смысл говорить о скачке скорости» (стр. 69). «В дальнейшем возникли две принципиально различные точки зрения на природу указанного явления ложного равновесия. Первая из них, выдвинутая в свое время Дюгемом, особенно ясно выражена в книге Семенова. Согласно этой точке зрения в периоде ложного равновесия, предшествующем резкому увеличению скорости реакции, нет никаких следов реакции». «В 1940 г. была выдвинута (читай Акуловым) иная точка зрения на природу явлений ложного равновесия. Согласно этой точке зрения в периоде ложного равновесия протекают крайне медленно и практически почти незаметно процессы подготовки, которые к определенному моменту времени при определенных усло-

виях вызывают скачок скорости» и далее: «Заметим, что эта развитая нами в 1940 г. точка зрения находится в полном соответствии с основными положениями диалектического материализма». «Таким образом, в настоящее время имеются два принципиально различных направления в учении о химических превращениях. Первое дюгемовское направление, отвергающее закон причинности, а также принцип закономерной подготовки к скачку, второе (очевидно, акуловское) — согласующееся с основными взглядами диалектического материализма на процессы развития» (стр. 72).

Мы видим, что придуманный И. С. Акуловым период ложного равновесия он приписал Дюгему. Свою теорию отсутствия реакции в периоде индукции он приписал мне, а мою точку зрения на период индукции как на время постепенного, хотя и незаметного при обычных методах анализа нарастания скорости реакции, Акулов приписал себе.

Он приписывает мне пропаганду махизма, критикуя под моим именем свою теорию.

То же самое, но в несколько более запутанном виде, говорится и в дискуссионной статье [1] в той ее части, которая названа «Пропаганда махистских теорий в области учения о химическом превращении и о борьбе с этими теориями». Здесь опять утверждается, что, «следуя Дюгему, Семенов полностью отрицает существование процессов подготовки к скачку, т. е. закона диалектического развития». «Семенов не подвергал критике утверждение Дюгема о том, что в периоде ложного равновесия ничего не происходит».

Таким образом и здесь И. С. Акулов приписывает свои взгляды Н. Н. Семенову, а введенное И. С. Акуловым понятие периода ложного равновесия — Дюгему. При помощи таких недопустимых приемов И. С. Акулов строит против нас обвинение в «пропаганде махистских теорий».

Свою же теорию автогенезиса И. С. Акулов представляет читателю как борьбу с махистскими теориями, тогда как на самом деле именно эта теория создала идеалистическое представление о периоде ложного равновесия. И. С. Акулов не может не видеть научной порочности своей теории. Поэтому дальнейшая защита им этой теории не носит принципиального характера. Тем более недопустимой является попытка И. С. Акулова пропагандировать свою теорию автогенезиса как «передовое направление в развитии науки о химических превращениях» [1]. Совершенно недопустимым и вредным являются в статье И. С. Акулова его попытки опереться на авторитет диалектического материализма, в то время как на самом деле «теория» И. С. Акулова полностью противоречит диалектическому материализму.

Я должен признать определенную долю вины и за собой лично, так как за 12 лет я не написал ни одной статьи, разоблачающей «теорию автогенезиса», как теорию антинаучную и идеологически вредную. В течение этих 12 лет я ограничивался лишь многократными устными выступлениями на дискуссиях, где я подвергал критике «теорию» И. С. Акулова. Я наивно полагал, что, разъясняя И. С. Акулову ошибки, можно добиться признания им своих заблуждений.

Итак мы видим, что в своей единственной оригинальной попытке внести существенно новое в развитие цепной теории Н. С. Акулов не только не способствовал развитию этой важной области, но, наоборот, нанес ей существенный вред.

Ответ на некоторые конкретные критические замечания Акулова

Н. С. Акулов [1] утверждает, что «в воззрениях Семенова и его сотрудников начали вскрываться серьезные пробелы и ошибки» и что эти ошибки «не приходится рассматривать как случайные или как устранимые в рамках этой теории». Какие же конкретные примеры приводит Н. С. Акулов для подтверждения своего суждения. Таких примеров четыре, и мы их подробно рассмотрим ниже. Н. С. Акулов старается создать впечатление, что каждая из этих ошибок якобы вносит идеализм в науку.

Н. С. Акулов [1] выдумывает какой-то неизвестный до сих пор «идеализм Христиансена» (стр. 1048) и упрекает меня, что я этот идеализм разделяю.

По Н. С. Акулову из формулы

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

пригодной лишь для $\beta > \delta$, я делаю заключение, что при $\beta = \delta$ скорость реакции оказывается равной бесконечности, что якобы и доказывает мою пропаганду идеализма.

Вопросу теории развития разветвленной цепной реакции во времени я посвящаю 6 и 7 главы 3 (стр. 87—110 моей книги [5]), где даны математические выражения для скорости реакции в виде двух формул:

$$w = \frac{n_0}{\delta-\beta}\left(e^{\left(\frac{\delta-\beta}{\Delta\tau}\right)t} - 1\right) \text{ при } \delta > \beta; \qquad (5)$$

$$w = \frac{n_0}{\beta - \delta}\left(1 - e^{-\left(\frac{\beta-\delta}{\Delta\tau}\right)t}\right) \text{ при } \beta > \delta. \qquad (6)$$

Формула (5) относится к развитию реакции выше предела, а формула (6) — ниже предела, так как предел определяется условием $\delta=\beta$. Во втором (при $\beta > \delta$) случае скорость быстро достигает постоянного значения $w = \frac{n_0}{\beta - \delta}$. «В первом случае», как я пишу на стр. 88 моей книги, «скорость реакции постепенно возрастает до бесконечности». Это отнюдь не означает, что эта бесконечная скорость действительно реализуется, ибо я тут же на стр. 89 говорю: «Решения правильны только при условии, что величина $\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$ остается постоянной за все время реакции. Однако, поскольку по мере хода реакции концентрация исходных веществ падает, $\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$ будет меняться. Поэтому формула пригодна в качестве первого приближения лишь для начальных стадий реакции». Далее идет изложение приближенного метода решения задачи о скорости реакции с учетом расходования исходных веществ, который приводит на стр. 92 к формуле, определяющей максимально достижимую в ходе реакции скорость (отнюдь не бесконечную).

$$w_{\text{макс}} = \frac{\delta}{\Delta\tau_1 p_1}\,\frac{(p_0 - p_1')^2}{4}.$$

Для типичных разветвленных реакций, где n_0 неизмеримо мало и $\Delta\tau$ (время вхождения в реакцию свободного радикала) очень мало, согласно формулам (5) и (6) реакция при давлении чуть ниже предела идет с очень малой, близкой к нулю скоростью, а чуть выше предела реакция уже спустя время порядка долей секунды идет с очень большой (часто не поддающейся измерению) скоростью. Таким образом в очень узком интервале давлений вблизи предела (определяемого равенством $\delta - \beta = 0$) происходит резкое изменение скорости реакции *. Это я и имел в виду, когда в отдельных местах книги (говоря о типичных разветвленных реакциях) употреблял выражение, что скорость реакции при переходе через предел меняется от значений, практически равных нулю, до очень больших величин, а иногда, не строго, от нуля до бесконечности. Учитывая, что вопрос полностью разъяснен мной в § 6 и 7 книги [5], в частности в формулах стр. 88, я считаю, что мог себе позволить такого рода выражения без опасности быть неправильно понятым внимательными читателями. Я считаю совершенно недопустимым и лишенным всякого смысла обвинение меня на указанном основании в пропаганде идеализма.

В случае медленно развивающихся реакций с вырожденными разветвлениями, где $\Delta\tau$ отнюдь не мало, скорость на пределе и чуть выше предела остается малой и лишь постепенно увеличивается с ростом давления. Это мной ясно выражено [5] в § 7 на стр. 109.

«Различие во времени $\Delta\tau$ между случаем нормального и вырожденного разветвления цепей может быть очень велико (в несколько сотен и тысяч раз). В таком случае эта количественная разница переходит в качественную. Если в нормальном случае при $\alpha < 1$ реакция практически не идет, а при $\alpha > 1$ она идет практически бесконечно быстро (давая, например, воспламенение), то в вырожденном случае резкая граница между $\delta_1 < \frac{1}{\nu} = \beta$ и $\delta_1 > \frac{1}{\nu} = \beta$ пропадает. При $\nu\delta_1 < 1$ реакция практически совсем не идет, при $\nu\delta_1 \approx 1$ она развивается так медленно, что ее трудно заметить, и только постепенно с увеличением разности $(\nu\delta_1 - 1)$ она делается измеримой, и, наконец, при некотором достаточно большом $\nu\delta_1$ она может перейти во взрыв, причем это (взрыв) происходит вследствие побочных тепловых причин, о которых мы будем говорить в следующем параграфе» (стр. 109 книги «Цепные реакции» [5]).

---

* Например, допустим, что при $\frac{n_0}{A} = 10^{-8}$, $\Delta\tau = 10^{-6}$ обратных секунд, предельное давление будет $p \sim 0{,}7$ мм (где $A \sim 10^{16}$ молекул) $\delta = 0{,}1$. Величина β зависит от давления. При изменении β от значения 0,1 (предел) в ту или другую сторону на 1% (что отвечает изменению давления от 0,707 до 0,693 мм), стационарная скорость чуть ниже предела (0,693 мм) оказывается согласно (6) равной очень малой величине, измеряемой 1 мм в несколько суток. Скорость чуть выше предела согласно (5) уже спустя 0,03 сек. достигает огромного значения 10^5 мм рт. ст./сек. Так резко может происходить изменение скорости при малом изменении давления вблизи самого предела для типичных разветвленных реакций.

Таким образом моя позиция еще в 1934 г. была совершенно ясна и правильна и опровергает утверждение Н. С. Акулова, будто в моей теории есть какие-то принципиальные ошибки.

Примером ни на чем не основанной демагогии является приводящийся ниже абзац статьи Акулова [1], где он опять пытается обвинить меня в пропаганде махизма (стр. 1049).

«Посмотрим, например, какие операции производил Н. Н. Семенов, чтобы «апробировать на опыте» идеалистические взгляды Дюгема. Вопреки тому, как это принято в науке, Н. Н. Семенов начинает время отсчета хода реакции не от ее начала, а от ее середины, и ведет кривую в направлении, обратном течению процесса [3] (стр. 95, рис. 13). Однако при этом оказывается, к удивлению Н. Н. Семенова, что начало теоретической кривой совершенно не совпадает с началом экспериментальной кривой. По «теории» реакция уже идет, а в действительности опыт еще и не начинался, или наоборот. Вот здесь, кстати сказать, и получается то, что следует назвать «отрывом времени от материи», т. е. время само по себе, а движение материи само по себе».

Рассмотрим подробно, о чем здесь идет речь. Дело касается развития во времени разветвленной цепной реакции, особенно реакции с вырожденным разветвлением. При некоторых специальных условиях уравнения цепной кинетики формально (а отнюдь не по существу) приводят к уравнению, приближенно совпадающему с уравнением автокатализа.

Рассмотрим поэтому вопрос на примере автокаталитического уравнения

$$\frac{dx}{dt} = k_0 (A - x) + kx (A - x)$$

или, обозначая $\frac{x}{A} = \eta$ (доля прореагировавшего к моменту t исходного вещества), получим

$$\frac{d\eta}{dt} = k\left(\frac{k_0}{k} + \eta A\right)(1 - \eta) = kA\left(\frac{k_0}{kA} + \eta\right)(1 - \eta). \qquad (7)$$

Интегрируя при условии $t = 0$, $\eta = 0$

$$\eta = \frac{\frac{k_0}{kA}\left(e^{(k_0 + kA)t} - 1\right)}{1 + \frac{k_0}{kA} e^{(k_0 + kA)t}}. \qquad (8)$$

Введем обозначения $(k_0 + kA) = \varphi$, $\frac{k_0}{kA} = a$, $\varphi t = \tau$ («безразмерное время»).

Тогда формула (8) перепишется в следующем виде

$$\eta = \frac{a(e^{\tau} - 1)}{1 + ae^{\tau}}. \qquad (8')$$

С течением времени, когда τ становится таким, что $e^{\tau} \gg 1$, формула (8') может быть приближенно заменена выражением:

$$\eta' = \frac{ae^{\tau}}{1 + ae^{\tau}} = \frac{1}{1 + 1/ae^{-\tau}}. \qquad (9)$$

Заметим, что уже при $\tau = 3$ разность $\eta' - \eta$ не превышает 5% от величины η, а при $\tau = 4$ не превышает 2%. Чем меньше a, тем меньшее значение η отвечает $\tau = 3$, и, следовательно, тем при меньшем значении η будет иметь место практическое совпадение приближенных значений η' и истинного η. Поэтому применимость формулы (9) для большей части химических превращений ограничена сравнительно малыми значениями a порядка $a < 0{,}03$. Обратим внимание, что при $ae^{\tau} = 1$, $\eta' = 0{,}5$. При 50% превращения скорость реакции $\frac{d\eta}{d\tau}$ достигает максимума. Обозначая время достижения 50% превращения через $\tau_{макс}$, получаем $ae^{\tau_{макс}} = 1$ и $\frac{1}{a} = e^{\tau_{макс}}$. Тогда формула (9) примет вид:

$$\eta' = \frac{1}{1 + e^{-(\tau - \tau_{макс})}} = \frac{1}{1 + e^{-0}}. \qquad (10)$$

Время $\tau_{макс}$ различно для разных реакций, так как различно a. Однако кривые этих разных реакций при изображении их в координатах $\eta' - 0$ будут совмещаться и отвечать универсальной формуле (10) в тех случаях, когда a достаточно мало ($<0{,}03$) и когда рассматриваемые реакции подчиняются автокаталитическому уравнению (7).

Расхождение между приближенными значениями η', определенными по формуле (10), и истинными значениями η будет наблюдаться лишь при малых η.

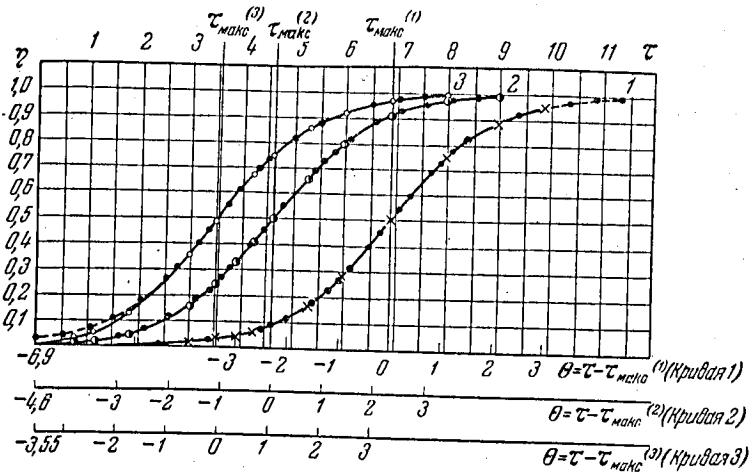

Рис. 1

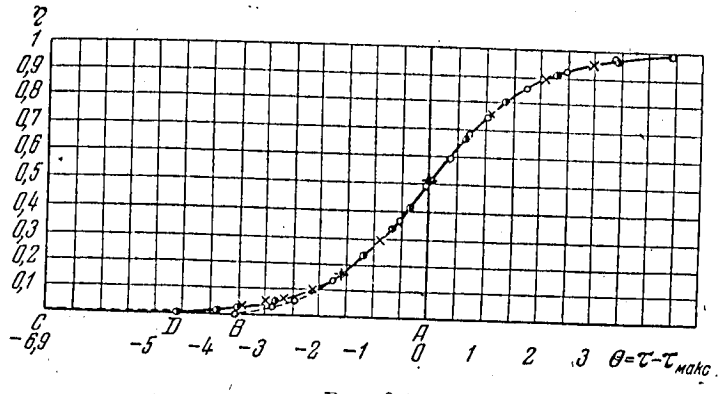

Рис. 2

Применение приближенной формулы (10) с одной константой φ для анализа опытных кинетических кривых представляет известные удобства по сравнению с применением точной формулы (8), в которой имеются две константы. Определив из сравнения опытных данных с экспериментальными данными величину φ, мы можем, зная $t_{макс.}$, найти вторую постоянную $k_0(A)$. В случае цепных автоускоряющихся реакций свободный член в уравнении (7) не будет выражаться как $\frac{k_0}{kA}(1-\eta)$ и для разных случаев будет иметь различный часто весьма сложный вид. Получение точного интеграла формулы (7) становится при этом невозможным. Поэтому в интересующих нас случаях цепных реакций применение предлагаемого приближенного метода особенно удобно.

Рассмотрим кривые *1*, *2*, *3* (рис. 1), построенные по формуле (8′) в координатах $\eta - \tau$ (верхняя шкала). Значения a для этих кривых равны соответственно 0,001; 0,01 и 0,03. Каждая кривая имеет свое определенное время $\tau = \tau_{макс}$ (для первой кривой $\tau^{(1)}_{макс} = 6{,}9$, для второй $\tau^{(2)}_{макс} = 4{,}6$ и для третьей $\tau^{(3)}_{макс} = 3{,}55$). Перенося в эти точки, отвечающие 50% превращения, начало координат (три нижние шкалы отвечают 0) и построив кривые $\eta' = \frac{1}{1+e^{-\theta}}$ (причем η', рассчитанные по этой формуле, изображены на кривых точками), мы видим, что практически на всем протяжении изменений η значения η' и η практически совпадают. Расхождение между ними, как уже указывалось выше, наблюдается лишь при очень малых значениях η

(пунктирная кривая на рис. 1). Заметим, что вначале реакции (максимальное расхождение η и η'), когда $\eta = 0$, $\tau = 0$ и $0 = -\tau_{макс}$, мы получаем $\eta' = \frac{ae^{\tau}}{1 + ae^{\tau}} = \frac{a}{1 + a}$, что при малых a дает $\eta' = a$.

Таким образом, мы видим, что ордината кривой η' в точке $0 = -\tau_{макс}$ (начало реакции) дает возможность определить a.

Мы можем теперь совместить кривые *1*, *2*, *3* в одну кривую в координатах $\eta' - 0$, совместив для этого точки, отвечающие 50% превращения, т. е. точки с $0 = 0$ (рис. 2). Например, можно совместить кривые *2* и *3* с кривой *1*, выбрав за начало координат точку A $(0 = 0)$. Тогда, как это видно из рис. 2, все кривые совмещаются при всех значениях η, кроме малых. На рис. 2 сплошная кривая отвечает теоретической кривой, построенной по формуле (10), крестиками нанесены точки кривой *1*, кружочками—точки кривой *3* и кружочками, наполовину затемненными,—точки кривой *2*. Как мы видим, кривая *1* полностью совпадает с теоретической кривой. Кривая *2* целиком совмещается с кривой *1*, и, следовательно, с теоретической кривой. Отклонение кривой *3* (самое большое значение a) от теоретической кривой и кривой *1* происходит лишь при малых η. В таком изображении, естественно, начало каждой реакции будет отвечать различным значениям 0; так для кривой *1* начало реакции $(0 = -\tau^{(1)}_{макс})$ будет в точке C, для кривой *2* положение $0 = -\tau^{(2)}_{макс}$ будет отвечать точке D и для кривой *3* — точке B.

Именно эта операция совмещения была проделана на рис. 13 (стр. 95 моей книги «Цепные реакции» [5]) для шести экспериментальных кривых, изображающих ход шести различных реакций. Совпадение этих кривых с теоретической кривой показало, что все они отвечают уравнению типа (7). Следует иметь в виду, что из эксперимента известны времена t и $t_{макс}$, а не величины $\tau = \varphi t$ и $\tau_{макс} = \varphi t_{макс}$. Поэтому для совмещения кривых и одновременного определения φ масштаб оси времени экспериментальных кривых изменяется так, чтобы все они совпадали с теоретической кривой $\eta' = \frac{1}{1 + e^{-\theta}}$, где $0 = \varphi(t - t_{макс})$, при φ, выбранном равным единице. Значение φ для экспериментальной кривой определяется при этом из того сдвига масштаба оси времени, который необходим для того, чтобы экспериментальная кривая совпадала с теоретической кривой при $\varphi = 1$. Совмещение можно производить и другим путем. Для этого нужно взять экспериментальную кривую $\eta = f(t - t_{макс})$ и подбирать величину φ в теоретической кривой $\eta' = \frac{1}{1 + e^{\varphi(t - t_{макс})}}$ так, чтобы обе кривые совпадали. Предлагаемый нами прием дает возможность убедиться в том, что уравнение хода реакции удовлетворяет формуле (10), позволяет вычислить величину φ и, наконец, по значению η' в точке $0 = -\tau_{макс}$ дает возможность определить значение a.

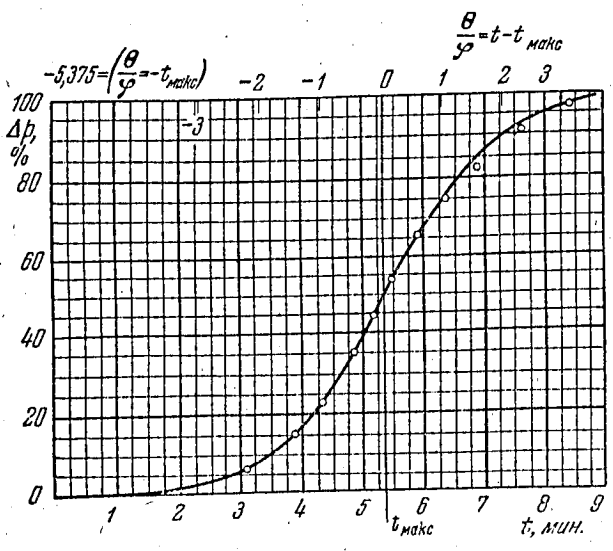

Рис. 3. $CH_4 + 2O_2$; $p_{CH_4} = 150$ мм; $p_{O_2} = 296$ мм; $T = 467°C$; $\varphi = 1{,}112$ мин.$^{-1}$

Итак весь этот прием, использованный мною для сравнения теории и опыта, вполне законен, если a достаточно мало. Он вполне обоснован с теоретической и математической точек зрения и соответствует обычным приемам приближенных вычислений. Все это И. С. Акулову неоднократно разъяснялось, и он отлично понимает, в чем здесь дело. К Дюгему и его ложным равновесиям это не имеет ни малейшего отношения, ибо здесь совершенно ясно, что реакция развивается с самого начала по экспоненциальному закону [формула (8)]. Поэтому утверждение И. С. Акулова, что я здесь апробирую и отстаиваю идеалистические взгляды Дюгема, что я здесь отрываю время от материи, что у меня в периоде

индукции нет никаких следов реакции и т. п., представляет собой сплошную демагогию.

П. С. Акулов обвиняет меня, не приводя к тому никаких доказательств, в том, что я якобы «наношу на теоретические кривые (рис. 13) несуществующие точки», «неоднократно искажаю научную документацию» [1] (1046) — и все это якобы для того, чтобы отстоять идеалистические взгляды Дюгема. Я принужден здесь подробно привести еще раз все те данные, которые я использовал в рис. 13 моей книги. Для этого мне пришлось заново провести большую работу по обработке соответствующих экспериментальных данных.

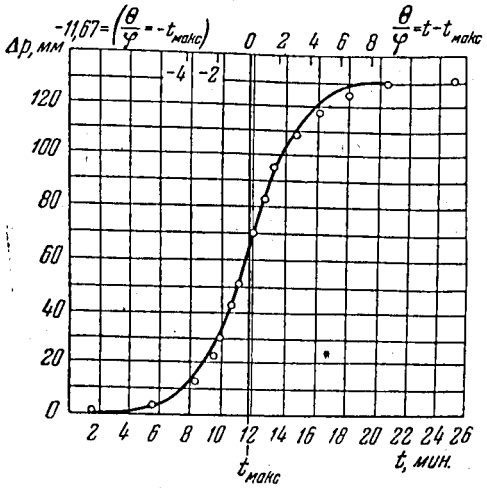

Рис. 4. $C_6H_6 + O_2$; $p_{C_6H_6} = 100$ мм; $p_{O_2} = 305$ мм; $T = 527°C$; $\varphi = 0{,}564$ мин.$^{-1}$

Для рис. 13 мной были использованы следующие экспериментальные данные:

1) Окисление метана кислородом (Форт и Гиншельвуд [63]) при $T = 467°$ С; смесь $CH_4 + 2O_2$; $p_{CH_4} = 150$ мм, $p_{O_2} = 296$ мм. Данные приведены авторами в виде подробных таблиц.

2) Окисление бензола кислородом (Форт и Гиншельвуд [64]) при $T = 527°$ С; $p_{C_6H_6} = 100$ мм, $p_{O_2} = 305$ мм. Данные приведены авторами в виде подробных таблиц.

3) Распад Cl_2O (Бивер и Штигер [65]) при $T = 100°$С; $p_{Cl_2O} = 412{,}8$ мм. Данные приведены авторами в виде подробных таблиц.

Для этих трех случаев мы рассчитывали теоретическую кривую по приближенной формуле (10) $\eta' = \dfrac{1}{1 + e^{-\theta}}$, где $\theta = \varphi(t - t_{макс})$ есть умноженное на некую величину φ время $t - t_{макс}$, отсчитываемое от момента времени, отвечающего 50% превращения. Величина φ подбиралась такой, чтобы получалось наилучшее совпадение теоретических значений η с опытными. На рис. 3, 4, 5 сплошные кривые отвечают теоретическим кривым, а кружочками нанесены экспериментальные значения η, как функции t (нижняя шкала) и как функции $t - t_{макс}$ (верхняя шкала). Здесь t — взятое из опыта время, отвечающее определенному значению η, а $t_{макс}$ — время, отвечающее 50% превращения, т. е. $\eta = 0{,}5$. Следует отметить, что во всех шести разбираемых случаях кривые наносились в координатах $\Delta p_{мм} - t$ или $\Delta p\,\% - t$. Так как $\eta = \dfrac{\Delta p}{\Delta p_\infty}$ (где Δp_∞ — полный прирост давления в конце реакции), то для перехода к η нужно данные значения Δp разделить на Δp_∞. Из рис. 3 и 4 мы видим, что экспериментальные точки неплохо совпадают со сплошной теоретической кривой для всех не слишком малых значений η. В случае распада Cl_2O (рис. 5) в начале и почти до 50% превращения наблюдаются заметные отклонения от теоретической кривой, точка пересечения которой с ординатой дает значение $\eta' = a$, в данном случае равное $\sim 0{,}04$. Выше было показано, что η' совпадает с η при значениях $a < 0{,}03$, поэтому естественно, что для распада Cl_2O получено отклонение от теоретической кривой большее, чем в случае кривой 3 ($a = 0{,}03$) (рис. 1).

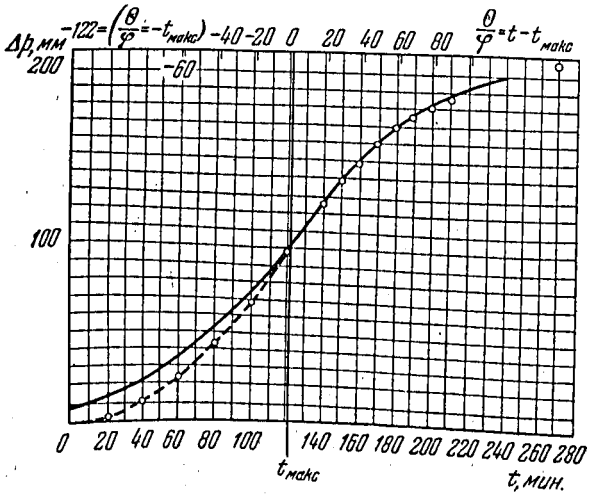

Рис. 5. Распад Cl_2O; $p_{Cl_2O} = 412{,}8$ мм; $T = 100°$С; $\varphi = 0{,}026$ мин$^{-1}$.

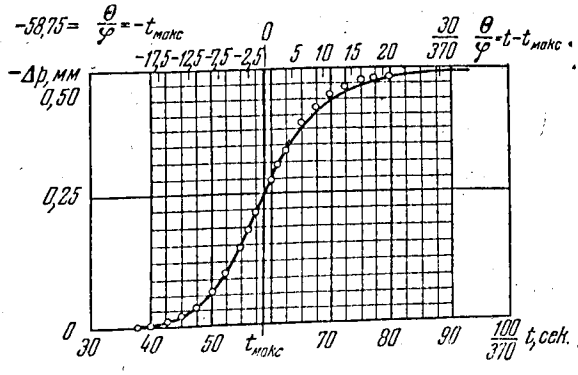

Рис. 6. $2H_2 + O_2$; $p_0 = 6{,}4$ мм; $p_1 = 4{,}5$ мм; $T = 485°C$; $\varphi = 80$ сек.$^{-1} = 4800$ мин.$^{-1}$

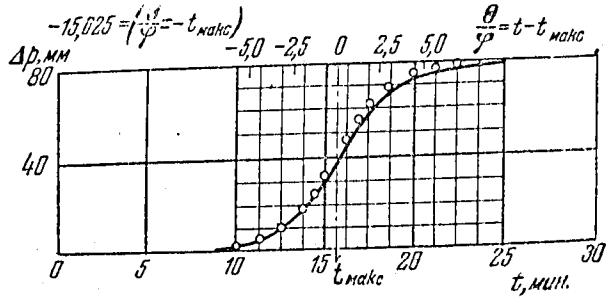

Рис. 7. Разложение C_2H_5SH; $p_0 = 98$ мм; $T = 410°C$; $\varphi = 0{,}682$ мин.$^{-1}$

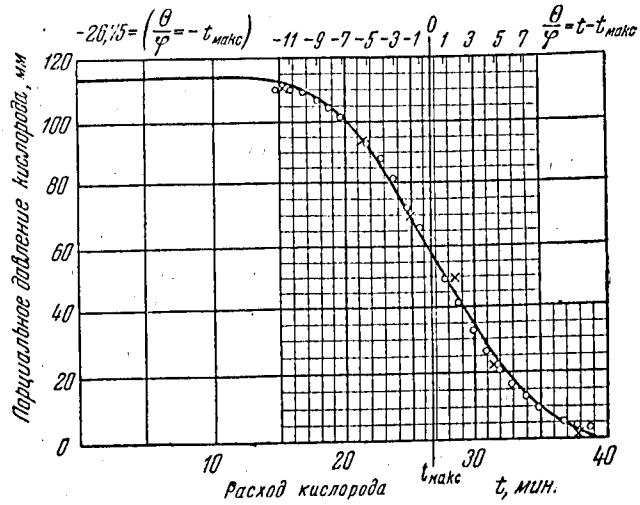

Рис. 8. $2C_2H_6 + O_2$; $p_{C_2H_6} = 218{,}5$ мм; $p_{O_2} = 114$ мм; $T = 303 — 305°C$; $\varphi = 0.3$ мин.$^{-1}$

Кроме указанных трех реакций были рассмотрены еще следующие:

4) Реакция окисления водорода при давлениях, лишь немного превосходящих нижний предел. Использованы данные А. А. Ковальского [66] для смеси $2H_2 + O_2$ при $T = 485°$ С; $p_0 = 6{,}4$ мм, $p_1 = 4{,}5$ мм. Изменение давления Δp как функции t дано в статье в виде фотозаписи мембранного манометра.

5) Реакция разложения меркаптана (Тренпер и Тейлор [67]) при $T = 410°$; $p_0 = 98$ мм. В работе приведена лишь сплошная кривая $\Delta p - t$ без таблиц и без нанесения экспериментальных точек.

6) Реакция окисления этана (Бон, Хилл [68]). Использованы данные для расхода кислорода при реакции смеси $2C_2H_6 + O_2$ при $T = 303$—$305°$ и при $p_{C_2H_6} = 218{,}5$ мм, $p_{O_2} = 114$ мм. Результаты приведены в виде кривой без нанесения на нее экспериментальных точек, но в статье приведены шесть анализов на кислород при разных временах по ходу реакции.

Указанные для этих трех реакций данные обработаны следующим образом. На рис. 6, 7, 8 приведены экспериментальные данные в виде сплошных кривых $\eta = f(t)$. Начало координат перенесено в точку, отвечающую 50% превращения. Экспериментальные кривые сравниваются с приближенной теоретической кривой, рассчитанной по формуле $\eta' = \frac{1}{1+e^{-\theta}} = \frac{1}{1+e^{-\varphi(t-t_{макс})}}$, где момент $t_{макс}$ отвечает $\eta = 0{,}5$. Полученные из указанной формулы значения η при наилучшим образом подобранном значении φ нанесены на рис. 6 ($2H_2 + O_2$), рис. 7 (распад C_2H_5SH), рис. 8 ($2C_2H_6 + O_2$) в виде кружочков. Мы видим, что теоретические точки неплохо ложатся на опытные кривые. На кривой окисления этана (рис. 8) крестиками нанесены шесть экспериментальных значений расхода кислорода, приведенных в таблице Бона. Из всех данных, приведенных в статье Бона, взята именно указанная кривая, потому что только для нее приведены табличные данные расхода кислорода, анализированные в различные моменты реакции и расположенные в разных участках кривой и величины наблюдаемых давлений. Поэтому эта кривая заслуживает наибольшего доверия *.

Из рассмотрения всех шести рисунков (совмещенных мной в книге 1934 г. на одном рис. 13) следует, что утверждение Н. С. Акулова [1], будто я «наношу на теоретические кривые (рис. 13) несуществующие точки» и «искажаю научную документацию», совершенно не соответствует действительности.

Наконец Н. С. Акулов [1] приводит еще одно «доказательство» идеалистической сущности и принципиальной ошибочности моей теории. Он утверждает, что я делаю такие взаимоисключающие гипотезы $\beta < 1$, $\delta = 1$ вместе с тем $\beta + \delta = 1$. Если бы это даже действительно имело место, то назвать сумму таких противоречивых равенств иначе, чем арифметической ошибкой, было бы невозможно. Нельзя же в самом деле всякую элементарную арифметическую ошибку рассматривать как идеализм. Но на самом деле такой ошибки вообще нет в моей книге. Есть лишь некоторая неточность текста, которую Н. С. Акулов и использовал для опорачивания моей теории, для совершенно необоснованного обвинения меня в идеализме.

---

* Таких кривых, снабженных табличными данными и анализами расхода по ходу реакции кислорода и этана, в статье Бона две. Одна из них использована мной для рис. 13 [5]. Вторая кривая не содержит опытных данных, отвечающих среднему участку кривой. Кроме этих кривых в статье Бона имеются еще 14 кривых зависимости изменения давления Δp как функции t. На этих кривых нет экспериментальных точек и для них не приведены таблицы с данными о зависимости Δp от t. В опытах, отвечающих этим 14 кривым, не проводился анализ на расход O_2 и C_2H_6. Максимальная скорость, определенная как $\frac{d\Delta p}{dt}$, для этих кривых отвечает не 50% превращения $\left(\frac{\Delta p}{\Delta p_\infty} = 0{,}5\right)$, а более или менее смещена к началу превращения. Такое расхождение хода расхода O_2 и хода изменения давления, вероятно, связано с побочными реакциями, например реакцией между первично полученными продуктами окисления. В таких случаях $\frac{\Delta p}{\Delta p_\infty}$ не будет определять собой величину η, в то время как расход кислорода прямо и непосредственно дает интересующую нас величину η.

В моей книге приведены наши данные по окислению этана (работа Чиркова, Ковальского, Садовникова) при более высоких температурах, чем в опытах Бона. Из наших данных следует, что в противоположность данным Бона максимальная скорость реакции несколько сдвигается в сторону большей чем $\eta = 0{,}5$ глубины превращения.

В настоящее время изучение сложных реакций (например окисление углеводородов) проводится путем детального анализа образующихся промежуточных и конечных продуктов, что в совокупности с измерениями изменения давления позволяет делать необходимые заключения о кинетике и механизме реакции.

Речь идет о стр. 330 моей книги «Цепные реакции» [5], где разбирается частный вопрос о ходе реакции водорода с кислородом выше нижнего предела. Эту реакцию я тогда правильно отнес к типу реакций «со сплошь разветвленными цепями». Для этого вида цепей я правильно написал следующее соотношение.

«Так как давление p_1 (нижний предел) определяется условием $1-2\beta=0$, то $\beta_1 = {}^1/_2$. Отсюда $\delta-\beta = 1-2\beta = 1-2\beta_1\frac{p_1^2}{p^2} = 1-\frac{p_1^2}{p^2}$. Таким, образом в специальном случае сплошь разветвленных цепей мы получаем для $\delta-\beta$ выражение, отличающееся от полученного нами в § 6 главы III первой части (стр. 91) лишь тем, что величину δ следует считать равной единице». Вот и все основание для вышеприведенного утверждения Н. С. Акулова. Смысл последней фразы тот, что если в выражении на стр. 91 (а не на стр. 330) принять $\delta=1$, то мы получим найденное нами для сплошь разветвленных цепей значение $\delta-\beta = 1-\frac{p_1^2}{p^2}$. В таком виде для придирок нет никаких оснований, ибо на стр. 91 я рассматриваю цепные реакции с редко разветвленными цепями (к которым я в то время относил огромное большинство цепных процессов). Для такого вида цепей вероятность разветвления $\delta=\delta_0(1-\beta)$, где $1-\beta$ — вероятность того, что цепь не оборвется, а δ_0 — что не оборвавшись, она разветвится. При длинных цепях с редкими разветвлениями β очень мало, и поэтому $\delta\approx\delta_0$. При сплошь разветвленных цепях $\delta_0=1$ и $\delta=1-\beta$. Поэтому-то формула для сплошь разветвленных цепей и получается из формулы для редко разветвленных цепей, если в последней положить $\delta_0=1$. Заметим, что все написанное на стр. 330 мне служит для того, чтобы найти выражение для φ [формула (32) стр. 331]. Именно это выражение может быть получено непосредственно из соотношения, выведенного на стр. 330, без ссылки на стр. 91 *. Иначе говоря, никакой ошибки на стр. 330—331 не содержится. Н. С. Акулов же стремится этот частный, относящийся к реакции H_2+O_2 и к тому же правильный вывод раздуть в какое-то огромное принципиальное противоречие цепной теории, используя всего лишь небольшую нечеткость выражения одной из фраз **.

Я уверен, что в нашей книге 1934 г. [5], где впервые развивалась цепная теория разветвленных и неразветвленных реакций, можно найти ряд неточностей и мелких ошибок. Важно другое, что эти неточности не отразились на принципиальной стороне дела — на правильности существа и основных положениях теории. Очень важно и полезно отметить и исправить эти неточности, но нельзя возводить их в принципиальные ошибки теории, не приводя тому всесторонних и подробных оснований. Особенно же не следует этого делать в отношении мелких неточностей, совершенно не меняющих истинного смысла и правильности теории.

Наконец, уже совершенно недопустимо любую неточность без всяких оснований квалифицировать как идеализм.

Из всего сказанного мы видим:

1) что утверждение Н. С. Акулова о принципиальной ошибочности моей теории является неверным;

2) что выдвинутое против меня Н. С. Акуловым обвинение в махизме является ни на чем не основанной демагогией;

3) что обвинение меня Н. С. Акуловым в том, что на рис. 13 нанесены несуществующие точки не соответствует действительности.

Н. С. Акулов для подкрепления своей необоснованной критики прибегает к обвинению меня в идеализме и создании аракчеевского режима в научной области, изучающей цепные реакции. Несостоятельность используемых при этом приемов и ложность обвинения меня в идеализме я подробно показал выше. Что касается аракчеевского режима, то такой режим предполагает зажим творческого развития новых прогрессивных идей в данной области, развиваемых различными другими школами и другими учеными в нашей стране. В данном случае ничего подобного нет. Я всегда с интересом и уважением относился к новым идеям и работам в области, связанной с цепными реакциями и приветствовал их появление. Таково, например, мое отношение к работам С. С. Медведева, Е. В. Ступоченко, А. Д. Степуховича, А. И. Динцеса, К. И. Ипатова, М. В. Полякова и многих других ученых, развивающих в Советском Союзе изучение цепных реакций. Также я отношусь и к работам наших химиков-органиков, стремящихся применять цепные представления в области своих работ, и к работам наших физиков в области горения, как, например, работы школы Л. С. Предводителева, работы З. Ф. Чуханова, К. К. Андреева и многих других. Не думаю, чтобы кто-либо из перечисленных ученых согласился с мнением Н. С. Акулова.

---

* Последнее сделано лишь для того, чтобы не повторять проделанного на стр. 91 интегрирования.

** Вопросы эти имеют вообще лишь историческое значение, ибо в 1943—1945 гг. теория реакции H_2+O_2 нами [69] была полностью разобрана кинетическим методом, и даны соотношения между величинами δ и β и кинетическими константами уравнений. При этом видно, что наша трактовка 1934 г. оказалась правильной.

Н. С. Акулов и несколько связанных с ним научных работников недовольны моим непримиримо критическим отношением к их работам. Из всего сказанного выше ясно, что это мое отношение совершенно не связано со стремлением моим к монополизму, а только с тем, что я твердо уверен в лженаучности акуловской «теории» автогенезиса и неправильности его теории трех пределов. Я считаю, что я далеко еще недостаточно занимался критикой этих работ Н. С. Акулова. Я утверждаю, что Н. С. Акулов без всяких оснований обвинил меня в создании аракчеевского режима, имея в виду дискредитировать меня в глазах научной общественности при помощи ложных обвинений.

О некоторых вопросах математической теории цепных реакций

В основе всякой теории лежат характерные для нее, вытекающие из опыта новые понятия и идеи о физической сущности явлений природы. Математическое выражение этих основных идей, как правило, является вторичным.

В молекулярной физике и химии всякая новая ясная идея о механизме явления сравнительно легко может быть выражена математическими уравнениями, решение которых для разных случаев позволяет качественно правильные результаты теории превратить в количественные расчетные формулы. Таким образом хотя составление и решение уравнений представляет собой полезную работу, но вся эта работа зиждется на основе идей и физических представлений, которые и являются главным содержанием теории. Если основные представления теории верны, то верна и теория, хотя бы математическое оформление теории было неполно и недостаточно точно, ибо эта математическая часть теории на основе тех же представлений неизбежно будет уточняться путем более строгого применения математики.

Вторичность математической обработки теории и первичность основных положений особенно очевидна в химии, где даже такая поистине великая теория, как теория А. М. Бутлерова, вообще не выраженная в форме уравнений, оказывает могучее воздействие на всю науку и позволяет делать правильные и конкретные научные и прикладные прогнозы. Поэтому, хотя я лично немало занимался математической обработкой цепной теории, но никогда не придавал этой своей работе принципиального значения и считал, что действительно важными являются те наши работы, в которых устанавливаются основные физические представления цепной теории и в которых описаны опыты, приведшие к возникновению этих представлений или их первичному подтверждению.

К таким основным представлениям относятся: 1) развитие цепи при помощи свободных радикалов и связанное с этим обоснование большой распространенности цепных реакций; 2) разветвление цепей; 3) обрыв цепей на поверхности и в объеме при тройных соударениях; 4) возможность зарождения и разветвления цепи на стенке сосуда; 5) представление о различной активности свободных радикалов и отсюда объяснение явлений замедления реакции некоторыми примесями; 6) возможность гомогенно-гетерогенного катализа; 7) идея о вырожденном разветвлении; 8) облегчение зарождения цепи под действием веществ, являющихся либо истинными свободными радикалами, либо молекулами, легко распадающимися на радикалы, и т. п. Эти идеи появились в результате работы большого числа ученых, особенно советских (Ю. Б. Харитон, Н. Н. Семенов, В. Н. Кондратьев, С. С. Медведев, К. И. Иванов, А. А. Ковальский, А. В. Фрост, А. Трифонов, А. В. Загулин, М. Б. Нейман, Н. М. Чирков, А. Б. Налбандян, Н. М. Эмануэль, Л. И. Авраменко, В. В. Воеводский, Х. С. Багдасарьян, А. Д. Абкин, М. В. Поляков, Н. С. Шантарович, А. Н. Диннес, А. Д. Степухович и другие).

Если исключить работы по автогенезису, то Н. С. Акулов никаких новых идей в цепную теорию не внес. Он оперирует с теми же самыми основными идеями, которые были перечислены, и занимается их математической обработкой. Надо добавить, что он, кроме того, нередко пользуется устаревшими и неверными представлениями Христиансена и Крамерса об энергетических цепях, что, конечно, недопустимо. Поэтому ясно, что никакой новой цепной теории Н. С. Акулов не создал; наоборот, он является эпигоном цепной теории в том ее первоначальном виде, какой она имела в 1934 г. Не следует удивляться тому, что Н. С. Акулов, работая 12 лет, не внес практически ничего принципиально нового в фонд основных идей цепной теории. За 12 лет он не выпустил ни одной экспериментальной работы по цепной теории. Новые идеи возникают из сознательного анализа новых опытов. Между тем Акулов не только не делает сам опытов по цепным реакциям, но и не интересуется и не использует новый экспериментальный материал по цепным реакциям, который ежегодно в сотнях статей публикуется в научных журналах у нас и за границей. Как это видно из его книги 1951 г. [2], он знаком лишь с экспериментальными работами, которые имеют давность от 20 до 30 лет, и оперирует с этим давно уже использованным материалом. В книге [2] Н. С. Акулова имеется всего лишь около 20 ссылок на рассматриваемые в ней экспериментальные работы по кинетике, из которых лишь 5 использованы для сравнения теории и опыта. Из этих 20 работ только одна относится к 40-м годам (А. Б. Налбандян), остальные же работы относятся ко времени между 70-ми годами прошлого столетия и 30-ми годами нашего столетия.

Нельзя безнаказанно в течение 12 лет жить в мире математических формулировок, вдали от опыта, когда речь идет об объяснении явлений природы, а не об абстракт-

ных вопросах математики или механики. Отсутствие действительно новых, ярких и удовлетворительных результатов привело Акулова к преувеличению (по крайней мере, на словах и в печати) значения своих, на самом деле мало оригинальных математических обобщений. Отсюда прямо-таки болезненный интерес ко всякого рода своим микроприоритетам, раздувание этих микроприоритетов до размеров якобы создания новой цепной теории. Отсюда опорачивание предшествующих работ, которые часто лишь обозначениями отличаются от сделанных им якобы «новых открытий».

Я лично чисто математической стороной цепной теории и тепловой теории горения занимался в 1934 г. [5], а также в период с 1937г. по 1946 г. Лишь часть полученных результатов была опубликована в виде больших статей и заметок с 1939 г. по 1945 г. В этих работах был получен ответ на ряд злободневных вопросов математической теории, в частности был освещен вопрос о соотношении вероятностного метода и метода кинетических уравнений, получена связь между величинами α, β, δ и кинетическими коэффициентами.

Н. С. Акулов, пытаясь далее развить эти мои работы по математической теории, незаслуженно порочит их и незаслуженно превозносит свои работы в области математической теории цепных реакций, преподнося их как начало принципиально новой цепной теории. Между тем эти работы Акулова, не говоря уже о том, что в них нет никаких новых представлений, либо просто неверны, либо содержат лишь незначительные изменения по сравнению с более ранними нашими математическими работами, либо просто совпадают с ними и отличаются лишь измененными обозначениями.

Если исключить рассмотренные нами выше работы по автогенезису, то все остальные работы Н. С. Акулова, связанные с математической теорией цепных реакций, относятся к четырем вопросам:

1) об общих уравнениях цепной теории,
2) о периоде индукции,
3) о третьем пределе воспламенения,
4) о теории распространения пламени.

В отношении этих вопросов Акулов главный упор делает на то, чтобы доказать, что именно он решил эти вопросы цепной теории, и меня критикует за то, что я недостаточно оценивал эти его успехи.

1. Об общих уравнениях цепной теории

В своей дискуссионной статье Н. С. Акулов [1] пишет: «При выводе уравнения Н. А. Шилова Н. Н. Семенов, в отличие от подлинника, учитывает только один тип промежуточных продуктов; но в цепных процессах всегда участвуют несколько типов промежуточных продуктов, которые преобразуются друг в друга, что и определяет «цепь». Поэтому в отличие от вывода Н. А. Шилова вывод Н. Н. Семенова не применим к цепным процессам. Дадим еще пример. Уравнения, предложенные в 1905 г. Н. А. Шиловым для жидкой фазы, были ошибочно применены Боденштейном (1916) и Н. Н. Семеновым (1943) к газовой фазе, хотя эти уравнения не учитывают диффузии, что в данном случае безусловно необходимо. С другой стороны, применявшееся В. Сорокиным (1931) и другими уравнение, содержащее диффузионный член, не учитывает цепных превращений, но лишь размножение частиц одного и того же сорта, что также не соответствует развитию реальных цепных процессов» (стр. 1043).

Здесь опять все искажено. Восстановим историю вопроса. В цепной теории с самого начала ее развития мы всегда предполагали развитие цепи при помощи нескольких активных частиц, что следует из многочисленных высказываний и схем цепных реакций, статей и моей книги 1934 г. В 1939 г. в дискуссионной статье [70], где я показываю неправильность рассуждения Муффлинга, я впервые выписал систему уравнений, характерную для такого рода цепных реакций. В статье 1943 г. [69] я подробно анализирую тот же вопрос. Отмечу, во-первых, что эти мои уравнения вовсе не были ошибочными, и, во-вторых, что ни у Боденштейна, ни у Н. А. Шилова нигде таких уравнений нет *. Наши уравнения в применении к трем типам центров имеют такой вид:

$$\frac{dn_1}{dt} = -A_1 a_1 n_1 + L_{21} a_2 n_2 + L_{31} a_3 n_3 = f_1,$$

$$\frac{dn_2}{dt} = L_{12} a_1 n_1 - A_2 a_2 n_2 + L_{32} a_3 n_3 = f_2,$$

$$\frac{dn_3}{dt} = L_{13} a_1 n_1 + L_{23} a_2 n_2 - A_3 a_3 n_3 + n_0 = f_3 + n_0,$$

где

$$A_1 = \frac{a_1 + a_1'}{a_1}; \quad A_2 = \frac{a_2 + a_2'}{a_2}; \quad A_3 = \frac{a_3 + a_3'}{a_3}, \tag{11}$$

* Как нет в книге Н. А. Шилова вообще никаких систем уравнений кроме приводимой им системы двух уравнений Эссена и Горкура, для обычной последовательной реакции, применение каковой к реакции окисления марганцевокислым калием Н. А. Шилов правильно критикует.

где $a_1'a_2'$, a_3' — константы обрыва цепей* путем уничтожения радикалов; a_1n_1, a_2n_2, a_3n_3 — скорости реакций радикалов приводящих к продолжению и к разветвлению цепей, L — числа, либо равные нулю, либо равные единице. В цикле цепных превращений активных радикалов $N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow N_3 \rightarrow N_1$ и т. д. один из них, например N_3, обычно превращается много медленнее других, и поэтому его концентрация n_3 оказывается много больше концентрации n_1 и n_2. Это следует из того, что константы скорости a_1, a_2 и a_3 этих превращений включают член $e^{-E/RT}$, и потому малое различие в энергии активации приводит к очень большим различиям в абсолютных величинах a_1, a_2 и a_3. Если a_3 настолько меньше a_1 и a_2, что удовлетворяет определенным условиям, то система трех дифференциальных уравнений может быть, как я показал, с хорошим приближением заменена одним дифференциальным уравнением: $\frac{dn_3}{dt} = f_3$, и двумя алгебраическими уравнениями: $f_1 = 0$ и $f_2 = 0$. Выражая при помощи последних n_1 и n_2 через n_3, получим для приближенного решения задач одно дифференциальное уравнение:

$$\frac{dn_3}{dt} = n_0 + \frac{\Delta_0 a_3}{\Delta_{33}} n_3, \qquad (11')$$

где Δ_0 — определитель, составленный из коэффициентов A и L, а Δ_{33} — соответствующий минор. Определитель Δ_0 может быть изображен как разность $f - g$, где f — скорость разветвления, а g — скорость обрыва. Таким образом, полученное уравнение показало, что наши одноцентровые уравнения 1934 г. действительно в большинстве случаев правильно описывают цепную реакцию, идущую на самом деле при помощи ряда превращающихся друг в друга центров.

Теперь по вопросу об учете диффузии. Еще в 20-х годах при объяснении нижнего предела мы впервые ввели учет диффузии активных частиц к стенке. В тех случаях, когда адсорбция радикала стенкой происходит с большой вероятностью, скорость обрыва будет определяться диффузией. Вопрос этот в 1931 г. точно был решен В. Сорокиным [30, 71] при интегрировании уравнения

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + (f - g)n + n_0. \qquad (12)$$

Уравнение это также учитывает превращение разных радикалов цепи друг в друга при условии $a_3 \ll a_1$ и a_2 и при условии, что обрыв цепи на стенке в основном определяется радикалом N_3, находящимся в значительно большей концентрации, чем другие. Таким образом, дело сводится к тому, что в уравнение для изменения во времени того центра, концентрация которого наибольшая, приписывается диффузионный член

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

Н. С. Акулов [2, 72] предлагает диффузионные члены вписать во все три уравнения, т. е. учесть диффузионный обрыв на стенке всех трех типов радикалов. Такое рассмотрение нужно лишь в том исключительном случае, когда концентрации всех трех радикалов сравнимы (т. е. сравнимы a_1, a_2 и a_3) и когда все они захватываются стенкой с большой вероятностью, т. е. определяются диффузией радикалов к стенке. Конечно, разумно учесть и этот редкий случай. Но дело в том, что мы не писали в таком виде уравнений потому, что решение их невозможно получить в простом алгебраическом виде (что крайне важно для сравнения с опытом). Решить же уравнения методом приближенного вычисления трудно, ибо для этого нужно знать константы a и L и т. д., а они как раз неизвестны. Н. С. Акулов [2] в своей книге 1951 г. отводит большое число страниц решению своих уравнений, но не приходит ни к каким новым результатам. Попытка решить систему уже для двух центров проведена им неверно** и привела Н. С. Акулова к результату, что обычным методом эту систему решить нельзя.

Анализ полученных им приближенных решений показывает, что последние в точности совпадают либо с нашими решениями системы (11), либо с решением типа В. Сорокина. Таким образом, ничего дополнительно полезного Н. С. Акулов не внес в уравнения химической кинетики. Между тем в своей книге он рисует дело так, как будто до его работы [72] 1947 г. разумной цепной теории не существовало, и настоящая цепная теория возникла после написания указанной системы уравнений. Из

* Заметим, что a_i' учитывает также и обрыв цепей на стенках в результате захвата ею радикалов всех трех типов, если только вероятность прилипания к стенке радикалов цепи (ε) мала.

** Доказательство неправильного решения уравнений Акуловым дано в статье В. В. Воеводского и А. С. Компанейца [73].

сказанного выше совершенно ясно, что Н. С. Акулов пытался внести лишь небольшое усовершенствование в ранее существовавшее уравнение и не смог этим усовершенствованием воспользоваться для пользы дела, а потому претензия Н. С. Акулова на создание им какой-то новой ценной теории совершенно неуместна.

Между тем во введении к своей книге (1951 г.) Н. С. Акулов [2] пишет на стр. 19: «Новая... теория начала развиваться лишь с 1947 г., когда впервые была установлена система уравнений для расчета цепных процессов». Мы видим, что для такого самоутверждения у Н. С. Акулова нет ни малейших оснований.

2. О периоде индукции

Переходим к вопросу о теории периода индукции *, которая, по Акулову, им создана. На стр. 108 своей книги (1951 г.) он пишет [2]:

«В отличие от прежней теории... важнейшей особенностью современной теории (читай теории Акулова) является согласование с помощью условия $\tau = \infty$ уравнения пределов с уравнением периода индукции». Здесь же имеется сноска:

«Н. Н. Семеновым была предложена формула $\tau = \frac{\tau_0}{c - c_0}$, где $c_0 \neq c_1$ (c_1 — концентрация на пределе), т. е. условие $\tau = \infty$ не соответствует положению предела в отличие от (20, 13) (формулы Акулова). Вследствие этого формула Семенова с опытом не согласуется».

Все сказанное является полным искажением исторической правды. На стр. 88 моей книги «Цепные реакции», 1934 г. [5] дано выражение для скорости реакции $w = Ae^{\varphi t}$, где $\varphi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$. Называемая Акуловым периодом индукции величина $\tau = \frac{1}{\varphi} = \frac{\Delta\tau}{\delta - \beta}$, условие пределов, даваемое в моей книге, $\delta - \beta = 0$. Тогда на пределе $\tau = \infty$. Таким образом, утверждение Акулова, будто в старой теории не было согласования между условиями пределов и условием $\tau = \infty$, совершенно не соответствует истине, и ничего принципиально нового в представление о периоде индукции Акулов не внес. Что касается сноски, то она просто недобросовестна. На стр. 93 я действительно даю формулу $\tau = \frac{\tau_0}{c - c_0}$. Однако на стр. 91 я даю определение $c_0 = \frac{c_1^2}{c}$, о чем Акулов умалчивает. Если подставить это выражение, то получаем $\tau = \frac{\tau_0}{c - c_0} = \frac{\tau_0}{c - \frac{c_1^2}{c}} = \frac{\tau_0'}{c - c_1}$ $\left(\text{где } \tau_0' = \frac{c\tau_0}{c + c_1}\right)$, что при $c = c_1$ дает $\tau = \infty$, т. е. на пределе ($c = c_1$) τ превращается в бесконечность; иначе говоря, утверждение Акулова, будто моя формула не соответствует положению предела, неверно, и таким образом в своей основе его формула совпадает с моей.

Общее выражение для $\tau = \frac{1}{\varphi} = \frac{\Delta\tau}{\delta - \beta}$ позволяет найти величину τ и для области между нижним и верхним пределом, в тех условиях, когда последний наблюдается. Выражение для φ в виде $\varphi = p^3 - Ap^2 + B$, имеющее два корня (нижний и верхний предел), дано было мной еще в книге 1934 г. [5]. Коэффициенты A и B я старался вычислить теоретически и сравнить их с опытом по пределам. Коэффициенты A и B в уравнении указанного вида или в уравнении $\varphi = p^2 - Ap + B$ (выражающем φ при малой вероятности ε обрыва цепи на стенке) могут быть легко выражены через корни p_1 и p_2 уравнения $\varphi = 0$, т. е. через опытное значение нижнего и верхнего предела. В конце 1942 г. в защищенной тогда докторской диссертации А. Б. Налбандяна именно таким образом вычислен период индукции в смеси $H_2 + O_2$ между двумя пределами и сравнен с собственными опытами А. Б. Налбандяна. В 1943 г. была опубликована работа Н. С. Акулова [11], где таким же образом он выражает величину φ и, следовательно, $\tau = \frac{1}{\varphi}$ через значения пределов, применяя результаты для сравнения с опытами П. С. Шантаровича [74] по периоду индукции реакции окисления сероводорода. Соответствующая часть диссертации А. Б. Налбандяна была опубликована в печати позднее работы Н. С. Акулова, а именно в 1944 г. [75], точно в таком же виде, в каком она была в диссертации без всякого заимствования у Н. С. Акулова. Н. С. Акулов обобщил выражение для τ на случай, когда имеются три цепных предела, и получил формулу, пригодную для всех трех случаев (для низких давлений, для всей области между двумя пределами, для давлений выше третьего предела). Следует, однако, отметить, что применимость формулы выше третьего предела представляется в высшей степени сомнительной, что будет ясно из последующего. Никакого сравне-

* Периодом индукции Н. С. Акулов неправильно называет величину $\tau = 1/\varphi$, где τ есть время увеличения в e раз скорости автоускоряющейся реакции.

ния с опытом для этого случая Н. С. Акулов не делает. В общем указанная работа Н. С. Акулова, хотя и не содержит в себе никаких принципиально новых идей, является тем не менее полезной работой по цепным реакциям. Мы ссылаемся на эту его работу (см., например, монографию А. Б. Налбандяна, В. В. Воеводский [76]), хотя формула для τ независимо (до того, как статья Н. С. Акулова была напечатана) была получена А. Б. Налбандяном и защищена в докторской диссертации (1942 г.).

Н. С. Акулова, однако, отнюдь не устраивает такой скромный успех, он хочет убедить всех, что его формулу, являющуюся, по его мнению, одним из важнейших достижений цепной теории, у него заимствует Н. Н. Семенов и его сотрудники. Вот соответствующая цитата из его дискуссионной статьи [1] (стр. 1042).

«Следуя Н. Н. Семенову, его сотрудники широко прибегают к заимствованию основных результатов других авторов без указания первоисточника и приписывают Н. Н. Семенову чужие результаты. Взятые из работ других авторов формулы выдаются за крупные достижения».

«А. Б. Налбандян и другие [9] заимствуют только эту вторую формулу (т. е. формулу Акулова), выдавая ее за свое достижение, вопреки действительным фактам. Эта формула была мною опубликована в 1943 г., а А. Б. Налбандяном позже— в 1944 г. Следует, кроме того, отметить, что сотрудниками Н. Н. Семенова был заимствован и отмечался как последнее достижение только частный случай нашей формулы, применительно к низким давлениям. Между тем установленная нами общая формула дает ход периода индукции не только в области низких, но и высоких давлений, что имеет большое практическое и принципиальное значение. Эта общая формула в работах сотрудников Н. Н. Семенова замалчивается. Одностороннее, необъективное освещение научных результатов ведет неизбежно к дезориентации инженеров-практиков, которым необходимы формулы, охватывающие область высоких давлений».

Из всего сказанного мной выше видно, что приведенные цитаты все целиком не соответствуют истине, однако наиболее вредна последняя фраза, ибо она совершенно дезориентирует инженеров-практиков. Все дело в том, что интересующие инженеров смеси моторного топлива с воздухом вообще не имеют никаких трех пределов воспламенения, но имеют лишь один предел, и потому формула Акулова с тремя корнями к ним вообще не может быть применена. Мало того, и этот один предел имеет явно тепловую природу, и потому период индукции для этого случая выразится существенно иными зависимостями.

Повидимому, главной своей заслугой в области теории периода индукции Н. С. Акулов считает результаты, изложенные в § 10 его книги 1951 г. [2] под названием «Основной метод определения периода индукции». В § 9 своей книги он критикует мой метод, считая его недостаточным. Однако Н. С. Акулов [77] пользуется той же системой дифференциальных уравнений (11) кинетики, что и я в моих более ранних работах [69,70], (1939—1943 гг.). Я решаю вековое уравнение в частном предположении, что один из активных центров, например первый, превращается гораздо более медленно, чем все другие. При этом положительный корень оказывается малым и равным $\lambda = \frac{D_0}{D_{11}} = \frac{A_0}{A_1}$, где A_0— детерминант из коэффициентов линейных уравнений, обозначенный в моей работе через $D_0 = a_1a_2a_3\Delta_0$, а A_1— соответствующий минор, обозначенный в моей работе через $D_{11} = a_2a_3\Delta_{11}$. Н. С. Акулов решает то же вековое уравнение, делая заранее предположение, что положительный корень мал, и получает для $\lambda = \frac{1}{\tau} = \frac{D_0}{\Sigma D_{ii}}$ (где i=1, 2, 3) или в обозначениях Н. С. Акулова $\lambda = \frac{A_0}{\Sigma A_i}$, что отличается от моего выражения лишь тем, что в знаменателе стоит не один минор, но сумма миноров. При этом он считает, что его выражение в противоположность моему годится при любых a_i, в частности когда все a_i одного порядка, т. е. все центры превращаются с одинаковыми скоростями. Но дело в том, что основное условие Н. С. Акулова — малость положительного корня — выполняется в этом общем случае, только если A_0 мало, т. е. совсем вблизи нижнего или верхнего предела. Между тем он пользуется этим выражением для любых точек внутри полуострова воспламенения, что недопустимо, ибо там A_0 уже отнюдь не мало, а поэтому и λ будет вовсе не мало. Но если λ не мало, то в вековом уравнении нельзя отбрасывать члены, где λ входит в степени выше первой, и тогда решение Н. С. Акулова делается просто неверным. Таким образом, формула Акулова $\lambda = \frac{A_0}{\Sigma A_i}$ для случая, когда все a_i одного порядка, годится только совсем вблизи пределов, в то время как моя формула при условии $a_1 \ll a_2$ и a_3 применима во всей области между пределами.

Посмотрим теперь, какой смысл имеет формула $\lambda = \frac{A_0}{\Sigma A_i}$ применительно к наиболее распространенному в кинетике случаю $a_1 \ll a_2 < a_3 < \ldots < a_n$. Обозначим отношение $\frac{a_1}{a_2} = \varepsilon \ll 1$. Тогда из характеристического уравнения для λ, приведенного в статье

Семенова 1943 [69] или, например, в книге Акулова [2] (стр. 64) $(-\lambda)^n + \ldots$ $\ldots + \sum A_{ij}\lambda^2 - \sum A_i\lambda + A_0 = 0$ *, непосредственно вытекает, что формула Семенова $\lambda = \frac{A_0}{A_1}$ есть правильное первое приближение по ε, как вблизи пределов, так и между ними. Так как $A_i \sim \varepsilon\,(i \geqslant 2)$, то формула Акулова отличается от формулы Семенова фактически поправочным членом порядка ε^2. Но легко видеть, что этот поправочный член Акулова не является правильным вторым приближением по ε, так как члены порядка ε^2 возникают и при учете слагаемого $\sum A_{ij}\lambda^2$ в той части уравнения, которую отбрасывает Акулов. Например, для случая двух активных центров формула Акулова может быть записана, с точностью до членов порядка ε^2, в виде $\lambda = \frac{A_0}{A_1}\left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right)$, в то время как истинный вид уточненной формулы, дающей правильное второе приближение по ε, таков:

$$\lambda = \frac{A_0}{A_1}\left(1 - \frac{A_2}{A_1} + \frac{A_0}{A_2}\right).$$

Таким, образом уточнение формулы Семенова для периода индукции, которое пытается дать И. С. Акулов, является неверным.

Таково объективное положение с работами Акулова по периоду индукции.

3. О третьем пределе воспламенения

Переходим к работам Акулова по цепной теории третьего предела воспламенения.

Могут быть две причины самовоспламенения — возникновение тепловой лавины (тепловой взрыв) и возникновение цепной лавины (цепное воспламенение). В первом случае быстрый рост скорости реакции целиком определяется тепловыделением и температурной зависимостью скорости реакции. Во втором — он в основном определяется разветвляемостью цепи и отсюда размножением активных частиц.

Тепловой взрыв может иметь место в системах, которые реагируют и не по цепному механизму, например по механизму простой мономолекулярной реакции (взрыв азометана, метилнитрата и пр.). Только тепловой взрыв возможен также в реакциях с неразветвленными цепями ($H_2 + Cl_2$, $H_2 + Br_2$ и т. д.). В обоих случаях взрыв, как правило, наступает с малой задержкой во времени. Во всех этих случаях существует всего один предел теплового воспламенения по давлению (рис. 9). Этот предел падает с повышением температуры, причем падение это определяется суммарной энергией активации реакции. Высота предела меняется в зависимости от условий теплоотдачи из газа в стенки сосуда. По этой причине тепловой предел растет с уменьшением диаметра сосуда.

Для возникновения теплового самовоспламенения необходимо, чтобы скорость медленной реакции достигла хотя и очень небольшого, но совершенно определенного значения. Если скорость при данных p и T меньше этого значения, то тепловое равновесие не нарушается, и взрыва нет. Как только достигается это критическое значение скорости (разное для различных реакций, и разное для одной и той же реакции при разных условиях теплоотвода, т. е. формы и размера сосуда), тепловое равновесие нарушается и происходит тепловой взрыв. Это и определяет положение предела в координатах p и T.

Тепловой механизм воспламенения характерен и для цепной реакции с вырожденным разветвлением. Скорость реакции в этом случае медленно автоускоряется до некоторого максимального значения, после чего скорость начинает падать. Воспламенение возникает, когда максимальная скорость достигает критического значения, обеспечивающего возникновение теплового взрыва. В этом случае тепловой взрыв возникает с большой задержкой во времени, соответствующей времени автоускорения реакции до максимума скорости [41, 78]. При давлении выше предельного задержка естественно убывает, так как критическая скорость достигается раньше, чем максимальная скорость. Такого рода механизм взрыва имеет место в реакциях окисления углеводородов, в реакции распада Cl_2O и многих других случаях. Теория теплового взрыва была дана советскими учеными в период 1928—1941 гг.

И. С. Акулов в своей книге и статьях совершенно игнорирует этот наиболее распространенный механизм воспламенения. Он неправильно считает, что всякое воспламенение носит цепной характер. На самом же деле цепное воспламенение характерно только для типичных цепных разветвленных реакций ($H_2 + O_2$, $CO + O_2$, $P_4 + O_2$, $CS_2 + O_2$, распад NCl_3 и т. д.).

Далее И. С. Акулов считает, что для всех реакций воспламенения характерно наличие трех пределов. Как мы видели, это — не так. Весьма вероятно, что суще-

* A_i — миноры, получающиеся вычеркиванием в детерминанте A_0 i-й строчки и i-го столбца; A_{ij} — миноры, получающиеся вычеркиванием i-й строчки и j-го столбца.

ствуют даже разветвленные цепные реакции, для которых характерен лишь один нижний цепной предел самовоспламенения, определяемый конкуренцией разветвления цепи и обрыва ее на стенках сосуда. Часто встречается случай двух пределов цепного самовоспламенения, когда область самовоспламенения представляет собой вытянутый полуостров. Причина верхнего предела заключается в обрыве цепей в объеме в результате тройных соударений типа $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$. Наконец, встречается всего несколько случаев, когда имеются три предела самовоспламенения, соответствующие области самовоспламенения, изображенной на рис. 10.

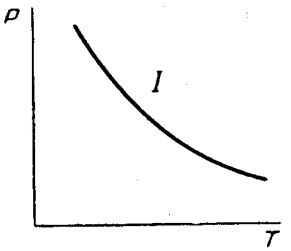

Рис. 9. I — область теплового воспламенения

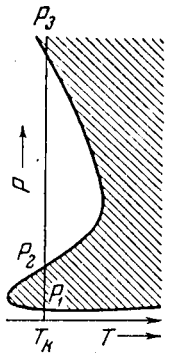

Рис. 10

С нашей точки зрения, третий предел обычно имеет тепловую природу и связан с реакцией, идущей выше верхнего предела и нормально возрастающей с давлением и температурой. В тех случаях, когда выше верхнего предела реакция практически не идет (окисление силана [59] и фосфина [79]), не наблюдается и третий предел. Если же реакция идет с малой, но измеримой скоростью, наблюдается и третий предел (окисление H_2S [74] и H_2 [80]). Такова наша теория теплового взрыва и цепного самовоспламенения.

Льюис [81] высказал иной взгляд на третий предел в разветвленных цепных реакциях в применении к частному случаю окисления водорода. Он считает, что в случае реакции $H_2 + O_2$ единый механизм реакции способен объяснить все три предела, как явление цепного взрыва. Я показал, однако, что, вообще говоря, правильный вывод Льюиса приводит к третьему цепному пределу лишь при определенных предположениях о константах скоростей элементарных реакций и в определенных условиях обрыва цепи на стенках. В. В. Воеводский и В. А. Полторак [82] показали, что взрыв $H_2 + O_2$ на третьем пределе в обычных условиях чисто тепловой. Однако им удалось получить и цепной взрыв в специальных условиях промывки сосуда раствором KCl. Теория третьего предела Льюиса является частной теорией реакции $H_2 + O_2$ и не может быть обобщена на другие реакции с разветвленными цепями. Н. С. Акулов же пытался создать как раз общую цепную теорию третьего предела. Прежде чем переходить к ее изложению, мы должны остановиться на тех уравнениях пределов, которыми пользовался Н. С. Акулов.

Как уже было сказано выше, в 1939 г. [70] и более полно в 1943 г. [69] нами рассмотрена довольно общая система кинетических уравнений цепной теории (11) которая позволила записать уравнения пределов в такой форме:

$$D_0 = 0 \quad \text{или} \quad \Delta_0 = 0,$$

где

$$D_0 = \begin{vmatrix} -(a_1 + a_1') & L_{12}\,a_2 & L_{13}\,a_3 \\ L_{21}\,a_1 & -(a_2 + a_2') & L_{23}\,a_3 \\ L_{31}\,a_1 & L_{32}\,a_2 & -(a_3 + a_3') \end{vmatrix} = a_1 a_2 a_3 \Delta_0,$$

и

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} -A_1 & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & -A_2 & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & -A_3 \end{vmatrix}, \quad A_i = 1 + \frac{a_i'}{a_i}, \tag{13}$$

где L в большинстве случаев единица или нуль, или близкое к этим значениям число. Каждая константа a_i' есть суммарная константа обрыва цепей. В нее входят константы: a'' — константа обрыва на стенках и a''' — константа обрыва в объеме. Выражение для константы a'' было давно известно, как для случая чисто диффузионного, когда радикал цепи при встрече со стенкой захватывается ею с достаточно большой вероят-

постью ε, так и для случая кинетического, когда ε мало. Например, в статье 1939 г. [83] (стр. 1764) мы даем в первом случае для a'' выражение $\frac{c_1}{pd^2}$, во втором $\frac{\varepsilon u}{d} = \frac{c_2}{d}$. Здесь p — давление, d — диаметр сосуда, c_1 — значение коэффициента диффузии при $p = 1$, u — скорость теплового движения.

Применим уравнения к частному случаю реакции $H_2 + O_2$.

1. $H + O_2 \rightarrow OH + O$.

2. $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$.

3. $O + H_2 \rightarrow OH + H$

$1''$. H + стенка.

$1'''$. $H + O_2 + (M) \rightarrow HO_2 + (M)$.

Допустим, что атом H захватывается стенкой с большей вероятностью. Тогда

$$a_1 = k_1(O_2); \quad a_2 = k_2(H_2); \quad a_3 = k_3(H_2); \quad a_1' = a_1'' + a_1''' = \frac{c_1}{pd^2} + k'''(O_2)(M);$$

$$L_{12} = L_{21} = L_{13} = L_{31} = 1; \quad L_{23} = L_{32} = 0; \quad A_1 = 1 + \frac{a_1'}{a_1}; \quad A_2 = 1; \; A_3 = 1,$$

и, следовательно, уравнение пределов

$$\Delta_0 = 2 - A_1 = 1 - \frac{a_1'}{a_1} = 1 - \frac{a_1'' + a_1'''}{a_1} = 0$$

или

$$a_1 - a''_1 - a'''_1 = 0.$$

Так как $a_1 = k_2(H_2) = bp$; $a_1'' = \frac{c_1}{pd^2}$; $a_1''' = fp^2$, то получим $bp - fp^2 - \frac{c_1}{pd^2} = 0$ или $p^3 - \frac{bp^2}{f} + \frac{c_1}{fd^2} = 0$, или

$$p^3 - Ap^2 + B = 0, \tag{14}$$

где B обратно пропорционально d^2.

Это и есть то самое уравнение пределов, которое было получено мной в 1934 г. [5] и теоретически выведено в моей книге «Цепные реакции» (стр. 322) без применения детерминантов, но по существу тем же путем, на основе тех же идей.

Уже из этого видно, что предложенное мной в 1939—1943 гг. уравнение пределов в виде $\Delta_0 = 0$ или $D_0 = 0$ отнюдь не является каким-то новым открытием, — это математическое выражение старой нашей идеи в более общей и четкой форме. На самом деле те же результаты могут быть получены при непосредственном решении вопроса вероятностным методом, который я привел в своей книге 1934 г.

Указанным выше моим уравнением пределов $D_0 = 0$ пользуется в дальнейшем Н. С. Акулов [2]. Все, что он изменил в нем, — это всего лишь обозначения. Действительно он в своей книге 1951 г. [2] пользуется уравнением пределов в виде:

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} + \lambda_1 D_1' & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} + \lambda_1 D_2 & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} + \lambda_1 D_3 \end{vmatrix} = 0,$$

где $-\lambda_1 D_i = \frac{\sigma_{0i}}{R_0}$ в случае, когда ε мало, и $-\lambda_1 D_i = \frac{aD_i}{R_0^2}$, когда ε велико (чисто диффузионный случай); R_0 — радиус сосуда. Как мы видим, уравнение то же самое, что и мое, и отличается лишь обозначениями. Действительно, определитель обозначен A вместо D_0; $a_{11} + \lambda_1 D_1 = a_{11} - \frac{\sigma_{0i}}{R_0}$ то же, что у меня $-(a_1 + a_1')$. Как уже было сказано, a_1' является константой составной, учитывающей все виды обрыва цепи как в объеме, так и на поверхности, причем константа обрыва на поверхности (в моем

обозначении a''), как было указано, выражается через $\frac{c_2}{d}$ при малых ε и $\frac{c_1}{d^2}$ при больших ε, a в обозначениях Н. С. Акулова $\frac{\sigma_{0i}}{R_0}$ и $\frac{aD_i}{R_0^2}$.

Так как диаметр d равен двум радиусам, то выражения мое и Н. С. Акулова таким образом оказываются идентичными. Можно усмотреть различие лишь в том, что у Н. С. Акулова коэффициенты a_{ij} написаны в более общей и неопределенной форме, не дающей возможности применения этих уравнений к анализу опытных данных. Полную идентичность моей формулы 1939—1943 гг. [70, 69] и формулы Акулова 1947—1952 гг. можно видеть из соответствующего уравнения в его книге. Например, на стр. 216 [2] он пишет такое выражение для

$$A = \begin{vmatrix} -b_1 & b_2 & b_3 \\ \varkappa_1 b_1 & -(\sigma_2' + b_2) & 0 \\ 0 & b_2 & -(\sigma_3' + b_3) \end{vmatrix} = 0.$$

Если заменить его b на a, $\varkappa$ на L_2, σ_2' на a_2' и σ_3' на a_3', то мы получим в точности частный случай моего определителя.

Между тем Н. С. Акулов в статье [84] на стр. 430 пытается представить дело в ложном свете. Он без всякого на то основания пишет, что наше уравнение недостаточно и «не может быть применимо для построения ценной теории горения, в частности для расчета пределов, так как не учитывается движение активных частиц в пространстве, гибель и рождение их на стенках». Он старается убедить читателя, что он впервые учел обрыв на стенках сосуда. Мало того, он еще упрекает меня в том, что я без ссылок на него — Акулова — пользуюсь этим мной написанным уравнением, и прямо говорит в дискуссионной статье [1], что я якобы пользуюсь его уравнением от своего имени.

Ну хорошо, пусть бы Акулов писал от своего имени наши уравнения, но, когда Акулов начинает порочить наши уравнения и превозносить свои, которые ничем кроме обозначений от наших не отличаются, да еще требует, чтобы при пользовании этими нашими уравнениями мы на него ссылались, это уже превосходит все границы. А это он делает не только в статье [84], но и в дискуссионной статье [1]. На стр. 1042 Акулов пишет, что Семенов и его сотрудники «широко прибегают к заимствованию основных результатов других авторов без указания первоисточника». Мы видим, какова цена таким заявлениям.

Н. С. Акулов пытался применить указанные уравнения для получения общей теории третьего предела, как предела ценного характера, определяющегося тем же единым механизмом реакции, что и первой и второй пределы. Первая такая попытка сделана была им в 1945 г. [77]. Он утверждал, что полученное им кубическое уравнение для предела имеет три корня, отвечающих трем пределам воспламенения, и прекрасно согласуется с опытом. Я показал, однако, в статье 1951 г. [85], что исследование уравнения приводит к тому, что два из трех корней всегда или отрицательны или мнимы (т. е. есть лишь один предел) и что совершенно непонятно, как такое уравнение согласно утверждению Акулова удовлетворяет опыту, где есть два или три предела.

Акулов в ответной статье (1952 г. [84]) признал, что в 1945 г. им была действительно сделана ошибка и что, следовательно, он оперировал с несуществующими корнями уравнения. Он заявляет, однако, что ошибка эта была учтена в 1946 г. [86], где была дана новая схема, получено новое уравнение такого же типа: $a_3p^3 - a_2p^2 + a_1p - a_0 = 0$, но коэффициенты которого удовлетворяют условию

$$\eta = \frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} > 9,$$

определяющему возможность существования трех положительных вещественных корней. Акулов пишет в этой своей статье 1952 г. [84], что

$$\eta = \frac{2\alpha_0 k_1'' + (2\alpha_4 - 1) k_1'' - k_1'}{k_1' - k_1''(2\alpha_4 - 1)}; \qquad (15)$$

в случае близости $k''_1(2\alpha_4 - 1)$ к k'_1 возможны сколь угодно большие значения η. Он указывает, что его статья 1946 г. [86] осталась мне видимо неизвестной.

Действительно я пропустил эту статью. Однако, ознакомившись с ней, я убедился, что в ней отсутствует всякое упоминание об ошибках в статье 1945 г. и отсутствуют попытки исправить эту ошибку путем доказательства наличия трех положительных корней. Вопрос о значениях корней вообще не поставлен в статье. Никакой формулы (15) в статье не приводится. Изложенное там на стр. 417 решение вообще не приводит к указанной формуле. К тому же рассмотрение на стр. 417 вопроса о коэффициен-

тах двумя разными методами приводит Н. С. Акулова к различным результатам. Выписанные уравнения не соответствуют принятой в статье схеме реакции. Таким образом, разобраться в этой статье очень трудно. Возможно, это является следствием очень большого числа опечаток и что в действительности формула может быть строго получена из выбранной схемы реакции.

Однако нет решительно никаких оснований утверждать, что Н. С. Акулов в 1946 г. [86] понял ошибку статьи 1945 г. [77], иначе совершенно непонятно, почему он на стр. 124—125 своей книги 1951 г. [2] вновь дает уравнение, не имеющее трех положительных корней, и вопреки действительности пишет, что «было показано, что эти уравнения имеют три действительных положительных корня».

Выписываю это уравнение:

$$-\sigma_2\sigma_3 + R_0(\varkappa-1)\sigma_3 k_{02} e^{-E_2/RT}\gamma c - \sigma_2 k_{03} R_0 (1-\gamma) c^2 + \\ + R_0^2 (2\varkappa-1) k_{03} k_{02} (1-\gamma) e^{-E_2/RT}\gamma c^3 = 0.$$

Отсюда $\eta = \frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} = \frac{\varkappa-1}{2\varkappa-1}$. Величина $\varkappa - 1$ не может быть отрицательна, поскольку при $\varkappa < 1$ не будет соблюдаться знакопеременность членов уравнения, что означает отсутствие трех положительных корней. Но если $\varkappa > 1$, то $\eta < 1$, так как $\varkappa - 1 < 2\varkappa - 1$, но это означает, что трех положительных корней уравнения вообще быть не может, вопреки утверждению Акулова.

Посмотрим теперь, в каких случаях формула (15) обеспечивает возможность существования трех положительных корней, удовлетворяющих опыту. Анализ этого вопроса сделан В. В. Воеводским.

Заметим, что

$$\eta = \frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} = \frac{(c_1c_2 + c_1c_3 + c_2c_3)(c_1 + c_2 + c_3)}{c_1c_2c_3},$$

где c_1, c_2, c_3 — три корня, отвечающих значениям первого, второго, третьего пределов. Из опыта следует, что при температуре, отвечающей приблизительно середине мыса полуострова $c_1 : c_2 : c_3 \sim 1 : 15 : 75$. Отсюда для того, чтобы удовлетворить опытным данным, $\frac{a_1 a_2}{a_0 a_3}$ в формуле (15) должно составить величину порядка 100. Итак

$$\eta = \frac{2\alpha_0 + (2\alpha_4 - 1) - \frac{k_1'}{k_1''}}{\frac{k_1'}{k_1''} - (2\alpha_4 - 1)} \text{ должно быть } > 100.$$

Вместе с тем k_1'/k_1'' должно быть $> (2\alpha_4 - 1)$. Возьмем какой-либо частный случай, например $\alpha_4 = 1$ и $\alpha_0 = 1$. Тогда значение $\frac{k_1'}{k_1''}$ будет определено неравенством

$$\frac{103}{101} = 1{,}02 > \frac{k_1'}{k_1''} > 1.$$

Таким образом, явление трех пределов возможно лишь в том случае, если $\frac{k_1'}{k_1''}$ лежит в очень узких пределах, составляющих 2% от некоторого значения (в данном случае единицы).

Заметим, что величина $\lambda = \frac{k_1'}{k_1''}$ определяет отношение скорости гибели атома кислорода на стенке к скорости реакции атома кислорода с адсорбированными на стенке молекулами H_2S. Таким образом, в зависимости от условий реакции, в частности, материала и даже состояния стенок сосуда λ может принимать любые значения. Между тем три предела возможны, только если λ лежит в указанных пределах. Вероятность того, что для какой-либо данной системы λ окажется реально в этих узких пределах фактически равна нулю, так как константы k_1' и k_1'' совершенно независимы по существу теории. И, мало того, если бы она оказалась лежащей именно в этих пределах, то малейшее изменение в состоянии стенок сосуда, не говоря уже об изменении материала стенки, приводило бы к тому, что λ выходила бы из указанных пределов, в результате чего второй и третий пределы исчезали бы, и оставался один нижний предел. Ничего подобного, конечно, на опыте не случается. Из

всего сказанного ясно, что работа 1946 г. столь же несостоятельна, что и работа 1945 г., и обе они не дают теории не только третьего, но и второго предела.

Совершенно тем же недостатком страдает и теория третьего предела, данная Акуловым на стр. 215—218 его книги 1951 г. [2]. Все расчеты здесь ведутся так, что опять получается уравнение, не имеющее никогда трех положительных корней. Однако затем добавлено 9 строк, которые, очевидно, появились в корректуре после ознакомления с результатами моей критической статьи [85]. В этих строках вводятся в схему дополнительно две весьма малоправдоподобные реакции, в результате чего отношение $\eta = \frac{a_1 a_2}{a_0 a_3}$ делается равным $\eta = \frac{[(1+\alpha)\varkappa - 1]}{(1+\beta)\varkappa - 1}$, каковое при $\beta < \alpha$ может оказаться больше 9 (α и β — вероятности, т. е. величины < 1). Дополнительным является условие $(1+\beta)\varkappa - 1 > 0$. Заметим, что величины α, β и $\varkappa$ совершенно не зависят друг от друга, это — независимые кинетические константы. Чтобы удовлетворить опытным значениям трех пределов, должно иметь место неравенство $\eta > 100$. Пусть механизм реакции таков, что β и α имеют какие-то определенные значения, например, $\beta = 0{,}2$ и $\alpha = 0{,}6$. Тогда три предела будут существовать при таких значениях, которые удовлетворяют неравенству

$$\frac{1}{1{,}2} < \varkappa < \frac{1}{1{,}195}.$$

Таким образом $\varkappa$ должно лежать в области $\varkappa \sim 0{,}833$ и может варьировать в пределах 0,5% от этой величины. Так как $\varkappa$ для разных случаев может иметь то или иное значение от 0 до 1 — 1,5, то вероятность того, что она окажется для какой-либо данной реакции в указанных пределах, составит менее 5/1000. Так как практически такое совпадение невозможно, то и теория трех пределов Н. С. Акулова не состоятельна. Ведь даже, если бы случилось такое невероятное событие, то малейшее изменение степок сосуда ликвидировало бы наличие второго и третьего пределов, ибо константа β определяется по Н. С. Акулову адсорбцией сероводорода.

Таким образом приходим к заключению, что теория трех пределов Н. С. Акулова оказалась полностью несостоятельной. Поэтому утверждение Н. С. Акулова [1] (см. стр. 1044 его дискуссионной статьи), что я неправильно дискредитирую работы Акулова, передаю приоритет теории третьего предела Льюису, который, по Акулову, дал несостоятельную теорию, не пригодную для расчета реальных цепных процессов, и что ему, Акулову, «в результате строгого расчета цепной схемы впервые удалось не только дать теорию третьего предела, но, что особенно важно, теорию и уравнение всех трех пределов, их взаимосвязи», неверно от начала до конца. Мы считаем, что третий предел имеет чаще всего тепловую природу, и именно этой общей теории, развитой школой ИХФ, мы и придерживаемся. Точку зрения Льюиса и Акулова, согласно которой третий предел имеет цепную природу, я считаю в общем случае неверной. Во всяком случае до настоящего времени нет такой общей цепной теории третьего предела. Попытка Акулова создать общую цепную теорию третьего предела оказалась несостоятельной. Частная попытка Льюиса применительно к реакции $H_2 + O_2$ хотя и правильна, но, как показали В. В. Воеводский и В. А. Полторак экспериментально [82], а теоретически Воеводский в 1946 г. [87] и Н. Н. Семенов в статье [85], приводит к цепному воспламенению лишь при определенных искусственно созданных условиях (промывка степок KCl) и отнюдь не может быть распространена на другие реакции.

Таково объективное состояние вопроса с третьим пределом воспламенения.

4. О теории распространения пламени

Последний вопрос, который рассматривает Н. С. Акулов, — это вопрос распространения пламени. В своей книге [2] Н. С. Акулов подробно рассматривает распространение пламени как изотермическую диффузию в пространстве активных центров реакционной цепи. В. В. Воеводским было показано, что в этих изотермических условиях воспламенение будет возникать в разных точках сосуда одновременно, и потому нельзя говорить о каком-либо изотермическом распространении пламени для объемной разветвленной цепной реакции. Все интересные для практики случаи распространения пламени связаны с горячими пламенами, т. е. с резкой неизотермичностью процесса, где явления нагрева холодного газа от горячей зоны имеют фундаментальное значение.

В книге Н. С. Акулова [2] этому вопросу посвящена глава 7. Однако в этой главе нет абсолютно ничего конкретного, чем можно было бы воспользоваться для понимания явления. Сам Акулов пишет по этому вопросу (стр. 177), что «дальнейший анализ этой исключительно интересной и важной проблемы выходит, однако, за пределы задач, поставленных в данной монографии».

Таким образом, он сам признает, что в его работах не дана теория распространения горячих пламен. Надо сказать, однако, что задача довольно полно решена в работах Я. Б. Зельдовича [88—91] и Д. А. Франк-Каменецкого [82], на которые Н. С. Акулов совершенно не ссылается. Однако, далее в § 53 Н. С. Акулов пытается

приближенно рассмотреть эту задачу, исходя из весьма грубого и недоказанного предположения о том, что процесс горения можно рассматривать как изотермическое распространение реакции, протекающей при некоторой промежуточной температуре, между температурой холодного газа и температурой зоны. Такое приближение совершенно незаконно для горячих пламен, которые только и интересны с точки зрения практики. Таким образом, никакой теории распространения пламени Н. С. Акулова не существует.

При этих неверных рассуждениях Н. С. Акулов приходит к выводу, что имеются три предела распространения горячего пламени, повторяющих три предела воспламенения. Это, конечно, совершенно неверно теоретически и, понятно, противоречит опыту. Есть лишь один нижний предел распространения горячего пламени. Если бы было иначе, то в области давлений между вторым и третьим пределом можно было бы безопасно зажигать спичку в гремучей смеси, в то время как хорошо известно, что нет и не может быть такой области давлений выше нижнего предела распространения, где спичка не подожгла бы гремучую смесь, да и вообще всякую горючую смесь.

Мы видим, что в области математической теории цепных реакций Н. С. Акулов сделал несколько ошибочных работ (теория автогенезиса, теория трех пределов воспламенения, теория распространения пламени) несколько работ, практически повторяющих работы предшествующих авторов, и несколько работ, содержащих небольшие уточнения ранее существовавшей теории.

* * *

Статья Н. С. Акулова носит громкое название «За передовое направление в развитии учения о химическом превращении». Естественно, читатель хочет понять, в чем же это передовое направление заключается. Само собой разумеется, что никакого ответа на свой вопрос читатель не находит в этой статье по той простой причине, что никаких новых теоретических взглядов у Акулова нет и, следовательно, нет и никаких прогнозов дальнейшего развития цепной теории. Всего одну страницу посвящает Акулов изложению развития учения о цепных реакциях за последние 10 лет. Он не смог ничего сказать об этом периоде, кроме неправильного утверждения будто его теория автогенезиса принесла большую пользу инженерам-двигателистам.

На самом же деле цепная теория за последние 10—15 лет прошла большой путь в направлении конкретизации и, я бы сказал, химизации своих основных общих представлений. В настоящее время цепная теория стоит перед новым, пожалуй, наиболее важным этапом своего развития, заключающимся во вскрытии истинного химического содержания цепных реакций, в установлении связи цепных реакций с основными общими положениями теории строения А. М. Бутлерова, во вскрытии всех возможностей, которые заключены в теории цепных реакций для развития теоретической химии, а значит и для химической промышленности.

Всякому ясно, что в настоящий момент, после исторических решений XIX съезда КПСС, вопросы дальнейшего планирования науки приобретают исключительную важность. Всякого рода ошибки в этом дальнейшем планировании принесут вред быстрому завоеванию нашей наукой первого места в мире. Основной вред работ Н. С. Акулова я вижу в том, что они сбивают цепную теорию с генерального пути ее развития и ведут ее в тупик бессодержательных общих формулировок и часто неверных математических абстракций. Работы Н. С. Акулова, особенно его книга 1951 г. [2], характеризуются стремлением направить науку в область чрезмерно общих рассуждений, уводящих от анализа конкретности и специфики явлений, а следовательно, и от создания физически и химически обоснованных теорий явлений природы. Такие представления, как возбужденная молекула вообще, циклические реакции вообще, пределы вообще и т. п., уводят нас в область голой символики, где термины и символы начинают доминировать над физическим содержанием. Стиль научных работ Н. С. Акулова в области химической кинетики характеризуется формальным отношением к науке, отсутствием желания найти физический смысл в его теоретических построениях, отсутствием серьезного всестороннего анализа полученных результатов, игнорированием подавляющего числа опытных фактов, а подчас даже и несерьезным отношением к науке.

Последнее проявляется во многом; так, например, из его книги 1951 г. [2] читатель может узнать, что изотоп $_4Be^8$ оказывается, по Акулову, «сравнительно устойчивым изотопом» являющимся для рассматриваемого им цикла ядерных реакций «конечным продуктом» (стр. 265 [2]) (в то время как на самом деле он существует не более чем 10^{-15} сек.), или что в пламени бунзеновской горелки скорость нормального распространения пламени оказывается равной скорости потока газов в трубке горелки, а не составляющей потока газа в направлении, перпендикулярном к поверхности конуса пламени (как это имеет место в действительности) (стр. 235 [2]), или что во взрывчатом газе можно безопасно зажечь спичку, если начальная температура смеси достаточно низка, чего, конечно, на самом деле делать никак нельзя (см. рис. 10, стр. 240 и его обсуждение на стр. 240 [2]). Сюда относится совершенно недопустимое обращение с математикой в «выводах» Акуловым уравнения автогенезиса (см. стр. 16—18 в его книге 1940 г. [23] и стр. 71—83 книги 1951 г. [2]), не говоря уже о полной путанице в обозначениях, доходящих до того, что понять его делается невозможным

(см., например, стр. 78 книги 1951 г., где, если верить обозначениям Акулова, x^*— концентрация, $\frac{dx^*}{dt}$ — производная x^*, но если это так, то конечная формула Акулова (13, 11) не получается из формул (13,7) и (13,9), если не вводить дополнительно ненужного для интегрирования соотношения (13,6). Сюда относится отсутствие физического смысла понятия возбужденных частиц, так как возбужденными И. С. Акулов считает, например, молекулы, получающиеся при реакциях, идущих с затратой энергии (см., например, рассуждение на стр. 76 книги И. С. Акулова 1951 г. [2] и сноску на стр. 77). Сюда относится полный произвол в приписывании И. А. Шилову формул, рассуждений (иногда вообще неверных), которых нет в работах И. А. Шилова и которые на самом деле принадлежат И. С. Акулову. Сюда же относится также полное игнорирование или незнание основных опытных фактов при развитии И. С. Акуловым его «математических теорий». И. С. Акулову совершенно безразлично, отвечает ли всей сумме фактов его теория, или нет.

Подобное несерьезное отношение к науке мы встречаем и в дискуссионной статье И. С. Акулова [1]. Во-первых, отлично зная, что его «теория автогенезиса» страдает неизлечимыми пороками, И. С. Акулов даже не упоминает о них и вновь пропагандирует эту лженаучную «теорию», дезориентируя, таким образом, нашу науку. Во-вторых, Акулов, зная, что его теория третьего предела воспламенения наталкивается на совершенно определенные затруднения, о них даже не упоминает. Он знает также, что моторное топливо в смеси с воздухом вообще не обнаруживает трех пределов (по давлению) воспламенения и, несмотря на это, утверждает, что его теория трех пределов воспламенения якобы необычайно важна для инженеров-двигателистов.

Подобный стиль научного исследования мне кажется в корне неправильным.

Обязанность советского ученого — все свои силы отдавать построению материалистической объективной науки, искать те пути прогрессивного развития ее, которые наиболее быстро приведут к занятию советской наукой первого места в мире.

Работа Акулова в области химической кинетики не отвечает этому требованию

Поступила
20.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Акулов, Журн. физ. химии, 26, 1040, 1952.
2. И. С. Акулов, Теория цепных процессов, Гостехтеориздат, М.—Л., 1951.
3. А. Н. Бах, ЖРФ-ХО, 29 373, 1897.
4. И. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, М., 1905.
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
6. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 20, 673, 1951.
7. Н. Н. Семенов, Общее собрание Академии наук СССР 14—17 октября 1944 г. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 110.
8. Юбилейный сборник, посвященный тридцатилетию Великой Октябрьской социалистической революции М.—Л., 1947, стр. 491.
9. Д. В. Алексеев, О взрывном разложении ацетилена, Извест. Педагогич. ин-та им. Шелапутина, кн. IV, 1915.
10. Christiansen, Kramers, Zs. phys. Chem., 104, 451, 1923.
11. И. С. Акулов, ДАН, 39, 204, 239, 1943.
12. Ю. Б. Харитон, З. Вальта, Z. f. Phys. 39, 547, 1926.
13. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, ч. физ. 58, 329, 1926.
14. Н. Н. Семенов, Z. f. Phys. 46, 109, 1927.
15. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, 60, 241, 271, 533, 539, 1928.
16. Н. Н. Семенов, Ю. Н. Рябинин, ЖРФХО, ч. физ. 60, 361, 1928.
17. М. В. Поляков, Naturwiss. 16, 131, 1928.
18. Н. Н. Семенов, Z. phys. Chem. B-2, 161, 1929.
19. Н. Н. Семенов, Chem. Rev. 6, 347, 1929.
20. А. А. Ковальский, Z. phys. Chem. B-4, 288, 1929.
21. А. Трифонов, Z. phys. Chem. B-6, 118, 1929.
22. В. Н. Кондратьев, ЖРФХО, ч. физ. 61, 477, 1929.
23. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 1, 3, 368, 1930.
24. Д. Конн, А. А. Ковальский, А. В. Загулин, Н. Н. Семенов, Журн. физ. хим., 1, 263, 1930.
25. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук. 10, 191, 347, 1930.
26. А. А. Ковальский, Z. phys. Chem. B-11, 56, 1930.
27. А. Трифонов, Журн. физ. химии, 1, 26, 1930.
28. В. Н. Кондратьев, Журн. физ. химии, 1, 34, 327, 1930.
29. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 2, 419, 1931.
30. В. Бурсиан, В. Сорокин, Z. phys. Chem. B-12, 247, 1931.
31. В. Н. Кондратьев, Журн. физ. химии, 2, 526, 1931.
32. М. В. Нейман, А. Н. Сербинов, Nature, 128, 1040, 1931.
33. Н. Н. Семенов, Phys. Z. Sowietunion 1, 546, 561, 588, 601, 718, 725, 1932.

34. В. Н. Кондратьев, Журн. физ. химии, 3, 383, 1932.
35. М. Б. Нейман и Л. Егоров, Журн. физ. химии, 3, 61, 1932.
36. М. Б. Нейман, А. Н. Сербинов, Журн. физ. химии, 3, 75, 1932.
37. С. З. Рогинский, Phys. Z. Sowiet, 1, 640, 1932.
38. А. А. Ковальский, Phys. Z. Sowiet., 1, 595, 1932.
39. А. А. Ковальский, Н. Я. Садовников, Журн. физ. химии, 3, 272, 1932.
40. М. В. Поляков, Журн. физ. химии, 3, 201, 1932.
41. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 4, 4, 1933.
42. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 2, 590, 1933.
43. Н. Н. Семенов, Phys. Z. Sowiet, 4, 906, 709, 1933.
44. А. А. Ковальский, Phys. Z. Sowiet. 4, 723, 1933.
45. А. А. Ковальский, Н. Я. Садовников, Н. М. Чирков, Журн. физ. химии, 4, 50, 1933.
46. А. В. Загулин, Журн. физ. хим., 4, 92, 1933.
47. Н. Я. Садовников, Phys. Z. Sowiet. 4, 735, 743, 1933.
48. А. Б. Налбандян, Phys. Z. Sowiet. 4, 777, 1933.
49. В. Н. Кокочашвили, Z. Phys. Chem. B-23, 431, 1933.
50. Е. А. Андреев, М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 4, 33, 1933.
51. М. Б. Нейман, А. Н. Сербинов, Журн. физ. химии, 4, 41, 1933.
52. Н. Н. Семенов, Acta phys. chim., URSS, 1, 113, 525, 1934.
53. М. В. Поляков, Журн. физ. химии, 5, 954, 1934.
54. М. В. Поляков, П. М. Стадник, А. Г. Элькенбард, Журн. физ. химии, 5, 966, 1464, 1934.
55. А. Л. Бесчастный, Ф. А. Лавров, А. В. Загулин, Phys. Zs. Sowiet, 5, 562, 1934.
56. А. Б. Налбандян, Acta. Phys. Chim., URSS, 1, 305, 1934.
57. В. Н. Кондратьев, Е. Н. Кондратьева, Лаурис, Журн. физ. химии, 5, 1411, 1934.
58. М. Б. Нейман, В. О. Эстрович, Nature, 133, 105, 1934.
59. П. С. Шантарович, Acta. phys. chim. URSS, 2, 633, 1935.
60. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 22, 521, 1953.
61. Н. С. Акулов, Основы химической динамики, Изд-во МГУ, 1940.
62. H. J. Schumacher, Chemishe Gasreaktionen, Leipzig, 1938, с. 294.
63. R. Fort, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 129, 284, 1930.
64. R. Fort, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy Soc., A 127, 218, 1930.
65. J. J. Beaver, G. Stieger, Zs. phys. Chem. B-12, 93, 1931.
66. А. А. Ковальский, Phys. Zs. Sowiet. 4, 723, 1933.
67. N. R. Trenner, H. A. Taylor, Journ. Chem. Phys. 1, 77, 1933.
68. W. A. Bone, S. G. Hill, Proc. Roy. Soc., A 129, 434, 1930.
69. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 17, 187, 1943.
70. Н. Н. Семенов, Journ. Chem. Phys., 7, 683, 1939.
71. Н. Н. Семенов, Acta Phys. Chim., URSS, 18, 93, 1943.
72. Н. С. Акулов, ДАН, 56, 695, 1947.
73. В. В. Воеводский, А. С. Компанеец, ЖЭТФ, 23, 229, 1952.
74. П. С. Шантарович, Яковлев, Журн. физ. химии, 9, 112, 1937.
75. А. Б. Налбандян, Acta phys. chim., URSS, 19, 295, 1944; Журн. физ. химии, 19, 201, 219, 1945.
76. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд.-во АН СССР, М., 1949.
77. Н. С. Акулов, ДАН, 48, 673, 1945.
78. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук, 23, 251, 1940.
79. П. С. Шантарович, Acta phys. chim., URSS 6, 65, 1937.
80. Н. М. Чирков, Acta phys. chim., URSS, 6, 915, 1937.
81. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах. Изд-во иностр. лит., М., 1948.
82. В. В. Воеводский и В. А. Полторак, Журн. физ. химии, 24, 299, 1950.
83. В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 13, 1695, 1939.
84. Н. С. Акулов, ДАН, 83, 427, 1952.
85. Н. Н. Семенов, ДАН, 81, 645, 1951.
86. Н. С. Акулов, ДАН, 54, 415, 1946.
87. В. В. Воеводский, Журн. физ. химии, 20, 1285, 1946.
88. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 19, 693, 1938.
89. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, 10, 1116, 1940.
90. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук. 24, 433, 1940.
91. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов. Изд. АН СССР, М., 1944.
92. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во АН СССР, М., 1947.