

"К кинетике фотохимической реакции водорода с хлором"
образовании об"еме. (тезисы к диссертации).

1. На примере фотохимической реакции водорода с хлором Боденштейн в 1913г. впервые дал представление о целом процессе. В дальнейшем понятие о цепных реакциях трудами школ Боденштейна и Семенова развилось в весьма плодотворную теорию, которая смогла преодолеть целый ряд затруднений старой, классической кинетики.

В настоящее время цепная теория дает наиболее удовлетворительное объяснение физико-химической природы не только фотохимических процессов, но и многих термических реакций, реакции воспламенения газовых взрывов, многих реакций в растворах и в твердой фазе. Цепная теория помогла разобраться в явлениях отрицательного катализа и в целом ряде других явлений.

В нашей работе мы задались целью изучить кинетику фотохимической реакции водорода с хлором в условиях обрыва цепей преимущественно в об"еме. Исследование проведено методом записи Драпер-расширения на двигающейся светочувствительной пленке и расчетом полученных кривых. Результаты позволили на конкретном случае этой реакции сравнить сходимость экспериментальных данных с таковыми, рассчитанными из теоретических формул Семенова, выведенных им для случая неразветвляющихся цепей когда цепи обрываются исключительно в об"еме. Скорость реакции уравнениями Семенова дается с учетом развития цепей во времени, а именно: для начала реакции с момента возникновения начальных звеньев цепей для скорости реакции имеем выражение:

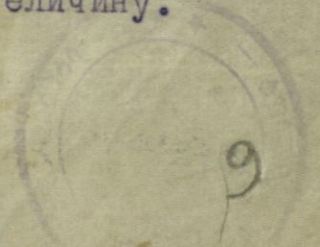
$w = \frac{n_0}{1-\alpha} (1 - e^{-\frac{(1-\alpha)t}{\alpha\tau}})$ с установлением стационарного состояния скорость стремится к пределу, а именно

к $w^* = \frac{n_0}{1-\alpha}$ и после прекращения образования начальных центров реакция прекращается не сразу, а продолжает некоторое время идти с затухающей силой за счет развития ранее возникших цепей по формуле: $w = \frac{n_0}{1-\alpha} e^{-\frac{(1-\alpha)(t-t_0)}{\alpha\tau}}$

3. В работе подвергалось проверке несколько странное и теоретически необоснованное утверждение Ишигава, что в момент времени

$t = 0$ скорость фотохимической реакции $H_2 + Cl_2$ будто бы имеет определенную и довольно большую величину.

1976 г. 10. 20. 1977



В результате работы получены следующие выводы:

1. Изучена кинетика реакции водорода с хлором при малых интенсивностях освещения для случая когда цепи рвутся главным образом в объеме.
2. Получено хорошее совпадение экспериментальных результатов с теоретическими формулами Семенова для случая когда цепи рвутся исключительно в объеме.
3. Опровергнуто утверждение Ишикава, что в момент времени $t = 0$ скорость реакции $H_2 + Cl_2$ имеет какую либо скорость. Доказано, что в момент $t = 0$ скорость реакции равна нулю.
4. Определена средняя продолжительность существования цепи в условиях нашего эксперимента.
5. Вычислен квантовый выход реакции в условиях данной работы.

Г. Семенова

№ 6

Ф.С. ПЕТРОВА

"К КИНЕТИКЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВОДОРОДА
С Х Л О Р О М".

Работа представлена на соискание степени кандидата
химических наук.

г.Тбилиси

Химический Институт Грузфилиала Академии Наук С С С Р

1 9 3 9 год.

9

К КИНЕТИКЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

ВОДОРОДА С Х-ЛОР-О-М.

І. В В Е Д Е Н И Е.

Процесс соединения хлора с водородом на свету был впервые замечен Крюкшанком в 1801 г., более подробно он был изучен Бунзеном и Роское¹⁾.

Драпер наблюдал интересное явление расширения газовой смеси водорода с хлором при действии на нее светом. Это явление тогда не было объяснено и получило название Драпер-эффекта. Позднее было доказано, что Драпер расширение обусловлено теплом, выделяемым при реакции образования хлористого водорода в этих условиях.

С тех пор вплоть до настоящего времени эта реакция привлекала и привлекает к себе внимание многих исследователей, ей посвящены сотни статей. Боденштейн в предисловии к книге Тона²⁾ пишет " Может показаться нецелесообразным, что на изучение одной только реакции потрачено столько труда. Однако соединение хлористоводородного гремучего газа было тем именно процессам, с которого началось научное исследование в фотохимии. Впоследствии при повторном изучении этой реакции она оказалась весьма неподходящей в качестве школьного примера ввиду своей чрезвычайной сложности. Однако постепенно сложилось убеждение, что разъяснение всех этих осложнений послужит вместе с тем весьма важным и ценным вкладом в познание механизма реакций как на свету, так и в темноте ".

И действительно, именно на примере этой реакции Боденштейн³⁾ в 1913 г. впервые дал представление о цепном процессе, объяснившем громадный квантовый выход этой реакции который достигает $10^5 - 10^6$ молекул HCl на один поглощенный квант света. В дальнейшем понятие о цепных реакциях трудами школ Боденштейна и Семенова^{4, 5)} развилось в весьма плодотворную теорию, которая смогла преодолеть целый ряд затруднений старой, классической кинетики и создала эпоху в науке. Изучение кинетики фотохимического образования хлористого водорода из водорода и хлора выявило и выяснило целый ряд особенностей цепного процесса, в частности, ~~каких-либо~~ роль отрицательных катализаторов на примере задерживающего действия следов кислорода на эту реакцию. Немалую роль сыграло изучение этой реакции в развитии цепной теории вообще и теории неразветвляющихся цепей в особенности и продолжает играть до настоящего времени в деле дальнейшего развития и детализации этих теорий.

Цепная теория возникла из требований техники, ее вызвало в жизни изучение природы газовых взрывов. Характерной чертой взрывных процессов, вообще, является резкость перехода от отсутствия реакции к бурному их протеканию, к взрыву. Знание природы этих процессов, условий их возникновения и умение задерживать или ускорять их течение весьма важны в деле развития конструкции моторов внутрен

него сторания в деле борьбе с рудничными и иными взрывами, а также и в военном деле.

В настоящее время цепная теория дает наиболее удовлетворительное об"яснение физико-химической природы газовых взрывов и позволяет на основе своих теоретических предпосылок делать количественные расчеты для условий их протекания.

Мы в своей работе за^явились целью изучить кинетику фотохимической реакции водорода с хлором, и на этом конкретном случае проверить применимость и точность некоторых количественных выводов цепной теории.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ Ч А С Т Ь.

Аррениус, как известно, положил начало классической кинетике, дав закон, устанавливающий зависимость скорости реакции от температуры

$$w = n = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

С помощью этого закона удалось об"яснить течение многих процессов. Однако уже Вант-Гофф указал ряд реакций не поддающихся об"яснению с этой точки зрения. В процессе экспериментальных исследований таких фактов накопилось большое количество. К ним нужно отнести прежде всего взрывные процессы и реакции горения. Здесь от ничтожных измене-

ний температуры и парциальных давлений реагирующих компонентов скорость реакции делает скачек от малых к очень большим значениям.

Правда, иногда удается об"яснить явления взрыва с точки зрения тепловой теории Вант -Гоффа, которая не противоречит теории Аррениуса, но далеко не всегда. Согласно тепловой теории взрыва дело обстоит так: тепло, выделяющееся при реакции, разогревает газы, отчего скорость реакции возрастает. Здесь может случиться, что теплоотдача через стенки сосуда будет меньше прихода тепла, тогда разогрев будет самоускоряться, скорость будет прогрессивно расти и будет иметь место взрыв.

Семенов⁶⁾ дал математическую формулировку тепловой теории взрыва и обосновал понятие нижнего предела взрыва.

Однако можно назвать целый ряд фактов, которые нельзя об"яснить с точки зрения тепловой теории. Сюда прежде всего относятся холодные пламена при горении эфира, CS_2 , P_4S в кислороде, сюда же надо отнести явление отрицательного катализа и ряд других явлений. Все эти факты выявили необходимость пересмотра классических воззрений и внесения в них нужных изменений и коррективов.

Христиансен и Крамерс⁷⁾ впервые указали на необходимость отражения в кинетическом законе помимо тепловой активации, вызываемой соударениями частиц, еще вторичную

уравнением $\alpha + \beta = 1$, откуда $\beta = 1 - \alpha$, тогда длина цепи определится уравнением

$$v = \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{1}{\beta} \quad (4)$$

Наконец, можно допустить случай, когда $\alpha > 1$ (здесь понятие вероятности, конечно, может быть применено только условно). В таком случае цепь будет не только бесконечна, но она даст также новые ответвления, увеличивающие количество цепей независимо от первичной активации ("разветвленная цепь"). Скорость реакции раз начавшись будет самоускоряться до ∞ .

Примером цепной реакции с конечной длиной цепи, т.е. случая, когда $\alpha < 1$, является фотохимическая реакция $H_2 + Cl_2$.

При хорошей очистке газов H_2 и Cl_2 длина цепи $v = 10^6$ элементарных реакции на один квант поглощенной световой энергии. Вероятность обрыва цепи $\beta = \frac{1}{v} = 10^{-6}$, а вероятность продолжения цепи $\alpha = 1 - \beta = 0,999999$, т.е. в данном случае мы имеем реакцию, протекающую с большим квантовым выходом, реакцию удобную для изучения, т.к. она не образует промежуточных продуктов.

Будучи реакцией фотохимической она позволяет учесть число начальных центров с которых начинаются цепи. На основе изучения этой реакции, как уже упоминалось, была разработана школами академика Н.Н.Семенова, а также Боденштейна, теория неразветвляющихся цепей.

Допустим, что реагирующая газовая смесь находится между параллельными стенками, ^{отстоящими друг от друга на расстоянии d} и что под влиянием световой энергии во всем объеме смеси возникают начальные центры реакции, которые развиваются в цепи. Так как эти цепи ^екончены, то рано или поздно они оборвутся. Местом обрыва цепей могут быть или стенки реакционного сосуда адсорбирующие активные центры или какие либо ^епричины /самом газовом объеме.

Предположим сначала, что цепи обрываются только на стенках и что в данном случае исключена конвекция и активные центры достигают поверхности сосуда только путем диффузии. Допустим также, что каждый активный центр с неизбежностью вызывает к жизни новый и $\lambda = 1$.

Наибольшая концентрация активных центров в данном случае, ^{наиболее удаленной от стенок} будет в ~~середине сосуда~~ в плоскости, которую обозначим ^{чере}

$x = 0$; ~~xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx~~. У самой стенки концентрация начальных центров будет равна нулю вследствие обрыва цепей на стенках ($x = \pm \frac{d}{2}$).

Выделяя в ~~середине сосуда~~ из всего объема газовой смеси малый участок $x+dx$ Семенов⁴⁾, разработавший теорию для этого случая, выводит, что при условии, когда концентрация активных центров реакции не меняется со временем, разница между экспортом активных центров из данного слоя и импортом их из окружающего пространства как раз равна, возникновению их в данном слое dx , или

$$-D \left(\frac{dn}{dx} \right)_{x+dx} + D \left(\frac{dn}{dx} \right)_x = -D \frac{d^2 n}{dx^2} dx = n_0 dx$$

где D - коэффициент диффузии.

Откуда

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} + n_0 = 0 \quad (5)$$

Интегрируя это уравнение при условии

$$n(x) = 0 \quad \text{при } x = \pm \frac{d}{2} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dn}{dx}\right) = 0 \quad \text{при } x = 0$$

Получается

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{n_0}{D} x + C$$

Для определения C примем $x = 0$ и $\left(\frac{dn}{dx}\right)_0 = 0$, тогда $C = 0$

откуда

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{n_0}{D} x$$

Интегрируя еще раз, получим

$$n = -\frac{n_0}{D} \frac{x^2}{2} + C_1$$

При условии $n = 0$ при $x = \pm \frac{d}{2}$ имеем $C_1 = \frac{n_0 d^2}{8D}$

$$n = -\frac{n_0}{D} \frac{x^2}{2} + \frac{n_0 d^2}{8D} = \frac{n_0}{2D} \left(\frac{d^2}{4} - x^2\right)$$

Общее число активных центров, находящихся во всем

объеме будет

$$N = \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} n(x) dx = \frac{n_0}{2D} \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} \left(\frac{d^2}{4} - x^2\right) dx = \frac{n_0}{2D} \left[\frac{d^2}{4} x - \frac{x^3}{3} \right]_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}}$$

или

$$N = \frac{n_0 d^3}{12D}$$

Общее число реакций во всем объеме за единицу времени

$r = \frac{N}{\Delta \tau}$, где $\Delta \tau$ - время, которое в среднем приходится на развитие одного звена цепи. С другой стороны $r = n_0 \cdot d \cdot v$

откуда длина цепи $v = \frac{r}{n_0 d}$

$$v = \frac{r}{n_0 d} = \frac{N}{n_0 d \Delta \tau}$$

Подставляя значение N

находим

$$v = \frac{n_0 d^3}{n_0 d \Delta \tau 12D} = \frac{d^2}{12D \Delta \tau} \quad (6)$$

Коэффициент диффузии $D = \frac{1}{3} \lambda c$ где λ - длина свободного пути активного центра, а c - скорость теплового движения того же центра. Время жизни активного центра $\Delta \tau = \frac{q \lambda}{c}$, где q - среднее число столкновений, которое испытывает активный центр прежде чем войти в реакцию. Представляя все эти значения, получим

$$v = \frac{d^2}{12D \Delta \tau} = \frac{d^2 3c}{12 \lambda c q \lambda} = \frac{d^2}{4q \lambda^2} \quad (7)$$

Вставляя в это уравнение значение $\lambda = \frac{\lambda_0}{p}$, где p давление газа в мм. Hg и λ_0 - длина свободного пути при $p = 1$ мм. получается

$$v = \frac{d^2 p^2}{4q \lambda_0^2} \quad (8)$$

Скорость реакции, рассчитанная на единицу объема $w = n_0 v$ или

$$w = \frac{n_0 d^2 p^2}{4q \lambda_0^2} \quad (9)$$

Из этого уравнения следует, что при увеличении ширины сосуда d скорость реакции w , рассчитанная на единицу объема, возрастает пропорционально d^2 .

Более общий случай, когда цепи обрываются и в объеме и на поверхности, был рассмотрен Бурсианом и Сорокиным⁹⁾, а также Иостом¹⁰⁾. Скорость реакции по их исследованиям дается уравнением

$$w = \frac{n_0}{q \Delta \tau} \left(1 - \frac{tg \text{ hyp } x}{x} \right) \quad (10)$$

где g - коэффициент, зависящий от состава, давления и температуры рде газовой смеси, а

$$\chi = \sqrt{\frac{g}{4\beta}} \cdot d = \sqrt{\frac{3\beta}{4g\eta^2}} \cdot d = \sqrt{\frac{3\beta}{4g\eta_0^2}} \cdot \rho d$$

Наконец Семенов^{11) 12)} дал полное выражение скорости реакции как функцию времени для случая, когда цепи рвутся исключительно в объеме.

Если в момент времени $t=0$ начинается цепная реакция, то скорость ее не сразу достигает постоянного значения $w = n_0 v$, а только через некоторое время τ , необходимое для развития цепей. Время τ определяется длиной цепи ν и средним промежутком времени между двумя звеньями цепи, а именно $\tau = \nu \Delta\tau$.

Допустим, что
Если в объеме $dx=1$ в течение времени dt искусственно создается или образуется спонтанно $n_0 dt$ начальных центров и за это же время погибнет $gn dt$ центров, где n концентрация активных центров. В момент $t=0$, концентрация активных центров $n=0$, затем она будет расти за счет родившихся центров и убывать за счет погибающих. Общий баланс будет

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn \quad (II)$$

Интегрируя это уравнение и определив, что при $t=0$ $n=0$ и $c = \ln n_0$ получим

$$\ln \frac{n_0 - gn}{n_0} = -gt \quad \text{или}$$

$$\frac{n_0 - gn}{n_0} = e^{-gt}$$

откуда

$$n_t = \frac{n_0}{g} (1 - e^{-gt}) \quad (12)$$

Зная, что скорость реакции $w = \frac{dn}{dt}$ получается

$$w_t = \frac{n_0}{g \Delta \tau} (1 - e^{-g \Delta \tau})$$

$$g \Delta \tau = \beta = 1 - \alpha$$

$$w_t = \frac{n_0}{\beta} (1 - e^{-\frac{\beta t}{\Delta \tau}}) = \frac{n_0}{1 - \alpha} (1 - e^{-\frac{(1-\alpha)t}{\Delta \tau}}) \quad (13)$$

Так как $\tau = \nu \Delta \tau = \frac{\Delta \tau}{\beta}$, где τ время развития цепи, имеем

$$w_t = \frac{n_0}{\beta} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) дают картину временного развития скорости реакции.

При $t = \infty$, $e^{-\frac{t}{\tau}}$ становится исчезающе малым и скорость реакции становится

$$w = w_\infty = \frac{n_0}{\beta} = \frac{n_0}{1 - \alpha}, \quad \text{что находится в пол-}$$

ном соответствии с уравнением (3).

Если в какой либо момент t_1 , искусственно прекратить дальнейшее образование начальных центров, то реакция прекратится не сразу, а через некоторый промежуток времени, достаточный для развития цепей, образовавшихся в этот момент времени t_1 , т.е. реакция будет затухать. Для определения скорости затухания реакции нужно проинтегрировать уравнение (11) при условии

$$n_0 = 0, \text{ т.е. когда } \frac{dn}{dt} = -gn.$$

При этом получим: $\ln \frac{n}{n_t} = g(t-t_1)$

Время здесь отсчитывается от момента t_1 , когда прекращением освещения реакционной смеси предотвращено образование новых начальных центров цепей, n_t , концентрация активных центров в этот момент t_1 ,

Далее можем написать $\frac{n}{n_t} = e^{-g(t-t_1)}$

откуда $n = n_t e^{-g(t-t_1)}$

представляя значение n_t из уравнения (12) получим

$$n = \frac{n_0}{g} (1 - e^{-gt}) e^{-g(t-t_1)} \quad (15)$$

Если t_1 выбрано так, что установилась стационарная реакция, то $n_t = \frac{n_0}{g}$ и

$$n = \frac{n_0}{g} e^{-g(t-t_1)} \quad (16)$$

откуда скорость реакции

$$r_t = \frac{dn}{dt} = \frac{n_0}{g \Delta t} e^{-g(t-t_1)} = \frac{n_0}{\beta} e^{-\frac{\beta(t-t_1)}{\Delta t}} = \frac{n_0}{1-\alpha} e^{-\frac{(1-\alpha)(t-t_1)}{\Delta t}} \quad (17)$$

Уравнение (17) дает картину затухания реакции.

С помощью уравнений (13) и (17) можно анализировать скорость реакции (неразветвляющимися цепями от момента ее зарождения до полного ее окончания для случая, когда все цепи рвутся исключительно в объеме.

Таким образом теория неразветвляющихся цепей для фотохимических реакций, при которых цепи зарождаются в объеме и обрываются как в объеме, так и на стенках реак-

ционного сосуда разработана трудами школ Семенова и Боденштейна.

Уравнения (9), (10), (13) и (17) позволяют проследить ход скорости реакции для всех возможных случаев обрыва цепей.

Наиболее полно разработанным нужно считать случай, когда цепи рвутся исключительно в объеме. Этот случай мы встречаем, когда реакционная смесь берется при достаточно большом давлении и цепи не успев продиффундировать к стенке обрываются в объеме.

Случай, когда цепи рвутся исключительно на стенках надо ожидать при малых давлениях реакционной смеси.

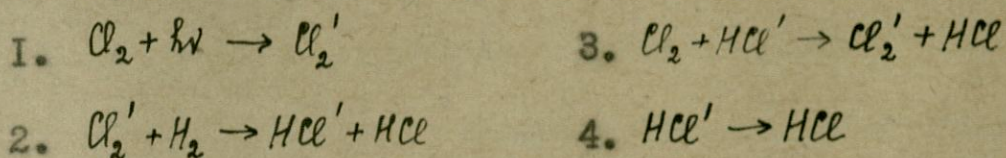
Эта теория, развитая на основе ценных представлений, дает анализ процессов с неразветвляющимися цепями. Как будет видно из дальнейшего, она позволила удовлетворительно объяснить факты, совершенно непонятные с точки зрения прежних представлений, она позволила предвидеть многие факты при протекании различных процессов, наконец, с ее помощью удалось отвергнуть некоторые, казалось бы экспериментально доказанные факты, которые в дальнейшей работе оказывались фактами, основанными на ошибке эксперимента или же на недоразумении.

Теория эта все более подтверждаемая опытами, требует однако тщательной проверки в некоторых своих частях, уточнения некоторых уравнений и детализации отдельных выводов.

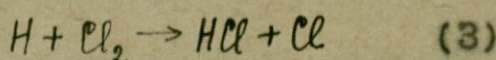
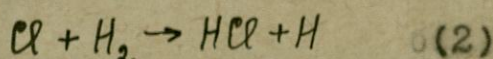
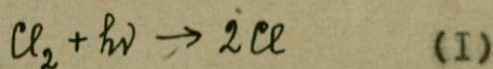
III. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

Наиболее интересный период в изучении фотохимической реакции водорода с хлором наступил после 1913г., а именно после введения в науку Боденштейном понятия о цепных процессах.

По Боденштейну цепь осуществляется рядом реакций:



Нернст¹³⁾ в 1918г. дал цепной механизм для этой реакции в следующем виде:



Чередованием реакций (2) и (3) осуществляется развитие цепи, зарождаемой абсорбцией кванта света молекулой хлора.

С тех пор многие исследователи занимались изучением механизма этой реакции.

Вейгерт и Келлерман¹⁴⁾ дали прямое доказательство образования и развития цепей при этой реакции. Они освещали хлороводородную смесь короткой и яркой искрой. Фотографируя на рассеянном свете конвекционные токи, возникающие вследствие разогрева газа реакцией, они установили, что непосредственно после освещения разогрев газа мал и

усиливается в темноте, достигая максимума через 0,01 сек. после прекращения освещения и исчезает спустя примерно 0,1 сек. Эти эксперименты показали, что свет только начинает цепи, вызывая своим действием первичный процесс. Начавшиеся же на свету цепи в дальнейшем продолжают развиваться уже сами по себе в темноте давая вторичные процессы. Эти опыты позволяли также судить и о количественных показателях реакции, а именно о времени существования цепи.

Согласно закону Гроттуса-Драпера фотохимически активным является лишь поглощенный свет. В данной реакционной смеси поглотителем света является хлор. В спектре хлора имеются две области абсорбции. Одна начинается в видимой части спектра и исчезает у 2500 \AA . Длины волн $\lambda > 4785 \text{ \AA}$, абсорбированные хлором, вызывают переход молекулы в возбужденное состояние. Более короткие волны вызывают диссоциацию ее на атомы. Другая абсорбционная область, коротковолновая, имеет максимум около 1560 \AA . Эта область целиком сплошная и следовательно, отвечает диссоциации молекулы хлора на атомы. Что касается водорода, то он весьма прозрачен для ультрафиолета. Его область поглощения начинается при 1115 \AA , континуум у $849,4 \text{ \AA}$.

Таким образом, нужно ожидать, что первичный фотохимический процесс, происходящий в хлоро-водородной смеси будет иметь место и в чистом хлоре. Боденштейн и Тейлор¹⁸

проделали большой ряд опытов с предварительным освещением хлора и последующим его смешением с водородом. Время между освещением хлора и смешением с водородом было меньше 0,001 сек. При этом совершенно справедливо было ожидать развитие цепей т.е. возникновение в темноте вторичных процессов. Однако, ожидаемого результата они не получили, несмотря на тщательно и многократно проведенные эксперименты.

Неудачу опытов Боденштейна и Тейлора можно объяснить тем, что они не учитывали и не могли в то время учесть того факта, что атомы хлора, возникшие под влиянием света, кроме рекомбинации в газовом пространстве, которая происходит при тройных столкновениях и протекает с малой скоростью, будут уничтожаться также и на стенках^{16), 17)} капилляра, по которому протекал у них хлор. Если же учесть, что при большой скорости струи (около 30 м/сек.), которая имела место в их опытах, атомы хлора достигали стенки не только в следствии диффузии, но и вследствие турбулентного движения газа, то станет понятным, что никакого взаимодействия с водородом в этих условиях констатировать было нельзя.

Мост и Швейцер¹⁶⁾ в 1931г. повторили опыты Боденштейна и Тейлора и в измененных условиях добились развития цепей в случае предварительно освещенного хлора.

Источником света у них служила дуговая лампа постоянного тока. Струя хлора весьма большой скорости (до 50 м/сек.) через короткий, загнутый (для устранения проникновения света) капилляр выпускалась в атмосферу водорода, где разыгрывалась темновая реакция взаимодействия начальных центров реакции. При этом оказалось, что Cl_2 реагирует с H_2 только в течение 10^{-4} сек. после освещения. Авторы наблюдали превращение порядка величины 0,5 %. Эти опыты непосредственно доказали распад молекулы хлора на атомы в первичном фотохимическом процессе и позволяли судить об условиях и продолжительности существования этих атомов. Спектр поглощения хлора для $\lambda < 4785 \text{ \AA}$ находится в континууме и следовательно отвечает диссоциации молекулы Cl_2 , спектр же поглощения для $\lambda > 4785 \text{ \AA}$ имеет линейчатую-полосатую структуру и соответствует переходу молекулы в возбужденное состояние, но так как коэффициент поглощения света в этой области очень мал, (а именно для $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ он всего 0,00172, а в области сплошного поглощения, напротив, очень велик, (при $\lambda = 4050 \text{ \AA}$ достигает 3,99), то вполне понятно, что при использовании белого света практически все адсорбированные волны будут лежать в области континуума и мы получим в этих условиях распад молекулы хлора на атомы, что и было

доказано опытами Юста и Швейцера^X).

Поланьи²⁰) показал, что если пропускать водород над нагретым металлическим натрием, а затем смешать его с хлором при температуре значительно ниже той, при которой происходит заметная реакция между этими газами, то удается обнаружить на ряду с небольшим количеством $NaCl$, значительное количество HCl (до 1000 молекул HCl на одну молекулу $NaCl$). Здесь пары щелочного металла индуцируют реакцию образования HCl .

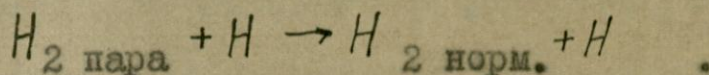
Поланьи показал, что в данном случае имеет место следующая реакция $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$, в результате которой возникают атомы хлора, которые в водороде продолжают цепь. Начальное звено цепи здесь возникает без всякого участия света. Эта работа является прекрасным подтверждением того факта, что начальными звеньями цепи являются атомы хлора.

Начальный процесс цепи, предложенной Нернстом, как мы видели, получил блестящее экспериментальное подтверждение. Что же касается двух последующих звеньев, протекающих в темноте, то в настоящее время и они считаются в большей или

В случае поглощения света $\lambda > 4785 \text{ \AA}$, когда молекулы хлора не расщепляются на атомы, а только приходят в возбужденное состояние процесс образования HCl идет, но со значительно (разр. 7-10) меньшим квантовым выходом и по иному механизму, чем в случае действия более коротковолнового света (см. работу Гертеля¹⁹).

меньшей степени доказанными.

Хорошим экспериментальным подтверждением для реакции второй является работа Гибба и Гартека²¹⁾. Указанные авторы оригинальным методом доказали наличие атомов водорода во время протекания процесса фотохимического образования хлористого водорода. Их метод основан на том факте, что пара-водород с H атомами реагирует с образованием нормального т.е. орто-водорода:



Свою работу они вели при небольших давлениях хлора, чтобы создать более благоприятные условия для существования атомов водорода и их взаимодействия с пара-водородом.)

Разложение пара-водорода они обнаруживали с точностью до 1 % по изменению теплопроводности газов. Для того, чтобы этим измерениям не помешало присутствие других газов, напр. Cl_2 и HCl они при производстве измерений вымораживали эти газы, погружением сосуда в жидкий воздух. Далее путем вычислений определяли концентрацию H атомов которая в различных опытах оказалась равной от $0,8 \cdot 10^{-5}$ до $4,7 \cdot 10^{-5}$ мм Hg .

Таким образом наличие атомов водорода, а следовательно, и справедливость реакции (2) можно считать доказанным. Что же касается реакции (3), то нужно сказать, что пря-

ных доказательств существования атомов хлора до настоящего времени не было дано и кроме этого необходимо отметить что помимо реакции (3) атомы хлора возникают под влиянием света согласно (1) уравнения и различить их нет никакой возможности.

Недостатком схемы Нернста нужно считать то, что она давая развитие цепи не дает ее обрыва. Согласно Нернста если развитию цепи не помешают какой либо внешний фактор, то чередование (2) и (3) реакций теоретически должно дать бесконечную цепь, вернее кончающуюся только с израсходованием одного из реагирующих компонентов. Иными словами, квантовый выход этой реакции должен быть равен бесконечности. Однако даже наиболее тонко проведенные эксперименты с особо чистыми газами, напр. в работах Боденштейна и Унгера²²⁾ Боденштейна и Винтера²³⁾ дают квантовый выход этой реакции $10^5 - 10^6$ молекул на квант поглощенного света.

Следовательно и в наиболее благоприятных условиях какие то факторы обрывают цепь.

Можно было предположить, что цепи обрываются путем рекомбинации атомов водорода и хлора в газовой фазе, но это оказывается мало вероятным, при учете, что концентрация этих атомов весьма незначительна и что рекомбинация требует тройных столкновений (для передачи излишка энергии

что само по себе является весьма редким явлением (одно тройное соударение в среднем приходится на 10^3 двойных столкновений), то станет понятным, что атомы гораздо раньше достигнут стенок сосуда путем диффузии или конвекции и здесь произойдет их рекомбинация при столкновении со стенкой, что и показали работы Боденштейна с сотрудниками,²⁴⁾ Шумахера и Штейгера²⁵⁾ над образованием фосгена, а также Трифонова¹⁷⁾ для реакции образования хлористого водорода.

Таким образом на сцену выдвигается роль стенок в процессе обрыва цепей. Боденштейн и Унгер²²⁾ показали, что при больших давлениях с которыми они работали и при размерах из сосудов диффузия атомов к стенке произойти не могла и причиной обрыва цепей считают исчезновение атомов хлора вследствие взаимодействия^c /примесями в газовой фазе, $Cl + X \rightarrow Y$.

При этом нужно отметить, что они работали с газами свободными от кислорода (о роли кислорода см. ниже). Природа вещества X , которое поглощает атомы хлора еще не выяснена, Боденштейн и Унгер полагают, что это повидимому летучие соединения кремния. /Несомненно, что необходимо принять обе возможности обрыва цепей, а именно на стенках и в газовой фазе имеющими место в различных условиях.

При больших давлениях газов и больших диаметрах сосудов диффузия к стенкам затруднена вследствие частых

столкновений атомов с молекулами газов, а обрыв цепей приходится объяснять действием примесей. Напротив, при малых давлениях, когда свободный путь частиц увеличивается, выступает на первый план влияние стенок, особенно в узких сосудах. В цитированной уже работе Трифонова¹⁷⁾ было показано, что при давлениях ниже 10 мм. Hg все цепи рвутся на стенках. Трифонов доказал это путем изучения квантового выхода реакции в зависимости от диаметра реакционного сосуда. Оказалось, что около $p = 30 \text{ мм.}$ квантовый выход мало отличается от 10^5 . При более низких давлениях квантовый выход быстро уменьшается с уменьшением давления смеси. Здесь начинает выявляться зависимость квантового выхода от диаметра сосуда.

При давлениях ниже 10 мм вступает в силу теоретическая формула, выведенная Семеновым, для определения квантового выхода реакции в случае, если все цепи рвутся на стенках

Согласно этой формуле, ^{как,} (мы уже видели, квантовый выход реакции должен находится в прямой зависимости от квадрата диаметра сосуда. В своей работе Трифонов брал сосуды двух диаметров и в них проводил процесс образования HCl . Результаты его определений для $p < 10 \text{ мм.}$ с точностью до 5-7 % совпадают с теоретической формулой Семенова, при $p > 10 \text{ мм.}$ они с увеличением давления все более отклоняются от нее и при $p > 30 \text{ мм.}$ вовсе не подчиняются этой формуле

ле. Отсюда Трифонов делает вывод, что при $p < 10$ мм. все цепи рвутся на стенках при $30 > p > 10$ мм. цепи рвутся частично на стенках и частично в объеме и при $p > 30$ мм. практически все цепи рвутся в объеме.

Аналогично увеличению диаметра сосуда или увеличению давления действует разбавление газовой смеси инертными газами N_2, Ar, He , на что указывает в своей работе Поланья²⁶⁾. Об этом же говорит ряд работ, посвященных изучению нижнего предела воспламенения газовых смесей. Действительно наличие посторонних молекул препятствует диффузии цепи к стенке и тем удлиняет цепь, предотвращая ее обрыв на стенках.

На обрыв цепей в объеме большое влияние оказывает присутствие кислорода. Кислород является в данном случае тем отрицательным катализатором, который оказывает свое действие до парциальных давлений в несколько сотых мм ртутного столба, а именно вплоть до этих давлений скорость реакции и квантовый выход оказываются обратно пропорциональными концентрации кислорода. Этот факт подтвержден многими исследованиями. К примеру можно назвать работу Боденштейна и Шейка,²⁷⁾ которые специально изучали этот вопрос. Они считают, что в обрыве цепей главную роль играет образование CO_2 , а также нестабильного H_2O_2 . Кроме того авторы исследования довели возможность обрыва цепей продуктами реакции и нашли

что при низких температурах эта возможность так мала, что ее можно пренебречь. (К этому вопросу мы еще вернемся ниже).

Интересно отметить, что отрицательное влияние малых количеств кислорода на фотохимическую реакцию $H_2 + Cl_2$ было замечено давно, но не могло быть объяснено с точки зрения старой кинетики и только цепная теория дала объяснение этому, казалось бы, загадочному явлению отрицательного катализа малыми количествами веществ. С точки зрения цепной теории стало понятным, что если молекула отрицательного катализатора ^{твора} вступает в соединение с атомом или молекулой, принимающими участие в развитии цепи, то выбывая из реакции не только этот атом или молекула, но и все те, которые в нормальном случае вступили бы в реакцию при развитии цепи. Так как цепи могут быть очень длинными, как например в рассматриваемой реакции (10^6), то очевидно, что одна молекула отрицательного катализатора сможет прервать реакцию десятков и сотен тысяч молекул.

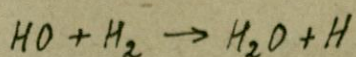
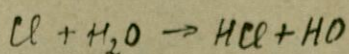
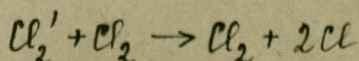
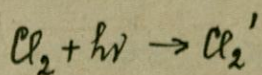
Следует еще остановиться на одном факте, который в настоящее время имеет правда только исторический интерес, но которому долгое время приписывалось большое влияние на скорость образования HCl и который долгое время не поддавался объяснению и ставил под сомнение приемлемость схемы реакции $H_2 + Cl_2$ данной Нернстомем.

Это так называемый "эффект высушивания", который состоит

в том, что, якобы, совершенно сухая смесь H_2 и Cl_2 нечувствительна к действию света.

Это явление было описано Коэном и Юнгом²⁸⁾. При этом они заметили, что для нормального хода процесса соединения H_2 и Cl_2 на свету достаточно прибавления влаги до содержания ее $5 \cdot 10^{-5}$ мм. Дальнейшее увеличение ее количества уже не оказывает никакого влияния на скорость процесса. С этого времени стали считать, что вода является необходимым фактором при образовании цепи. Было предложено несколько механизмов цепной реакции $H_2 + Cl_2$ с учетом роли влаги.

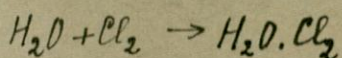
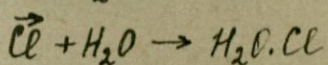
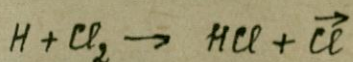
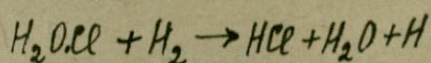
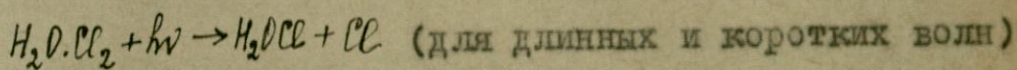
Один из этих механизмов был дан Коэном и Юнгом для области длинных волн света. Цепь согласно их схеме развивается следующим образом:



Здесь вода является членом цепной реакции. Ролефсон²⁹⁾ дал схему по которой роль воды очень напоминает действию катализатора при контактном катализе. Норриш³⁰⁾ считал, что здесь имеет место образование комплексных молекул

хлора с водой на стенках реакционного сосуда в темноте и рассматривал их распад под действием света как первичную реакцию. Ишикава³¹⁾ дал аналогичную схему, но полагал, что комплексная молекула $H_2O.Cl_2$ образуется не на стенке, а в газовом пространстве.

Схема Ишикава выглядит следующим образом:

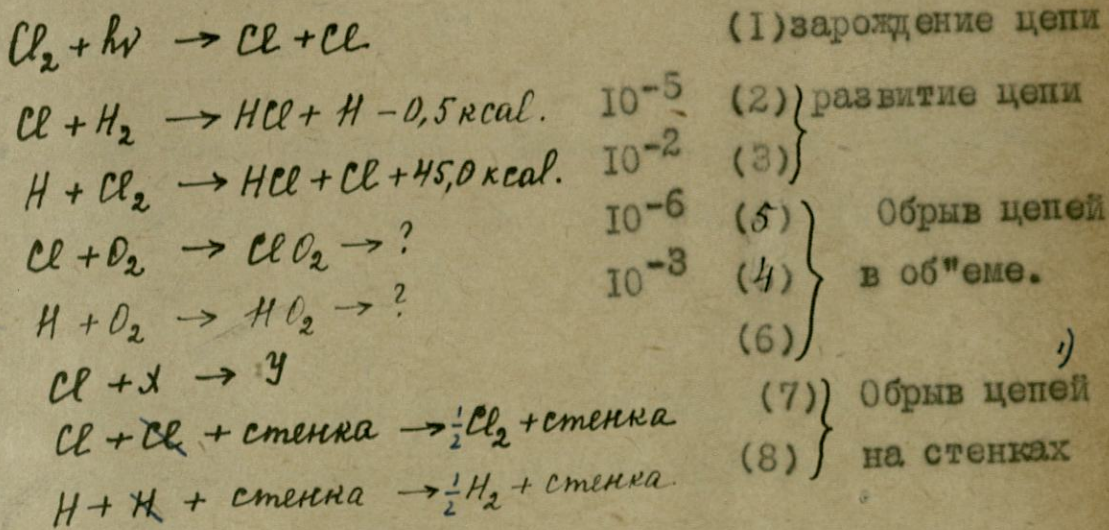


Последняя реакция происходит в темноте. Однако все эти схемы впоследствии были отброшены, т.к. с несомненностью выяснилось, что молекулы воды никакого участия в развитии цепей принимать не могут, ибо, реакция идет совершенно одинаково, как в присутствии, так и в отсутствии влаги. Родебуш и Клинтельгофер³²⁾, Алманд и Крего,³³⁾³⁴⁾ Роллефон и Потс³⁵⁾, а с особенной убедительностью Бернройтер и Бодештейн³⁶⁾ доказали этот факт. Последние, работая с очень чистыми газами в кварцевом сосуде с полным устранением замазки, получили квантовый выход реакции $10^{-5} - 10^6$ как в условиях абсолютно сухого так и влажного газа. В одной из серий своих опытов авторы воспроизвели условия работы Коэна и его сотрудников для выяснения причины их ошибки и доказали, что реакция образования HCl у названных ав-

торов тормозилась не отсутствием влаги, а хлоридом золота из которого Кэн получал хлор.)

(Хлориды ртути и кремния тоже оказывают влияние, но менее сильно. В конце своей работы Боденштейн и Бернройтер возвращаются к схеме Нернста, как единственно правильный для данной реакции.

Подводя итоги всему сказанному о механизме развития и обрыва цепи реакций $H_2 + Cl_2$ можно написать следующий ряд процессов:



Энергетический баланс реакций и вероятность протекания отдельных из реакций даны по расчетам Боденштейна, Трифонова и Семенова.

Семенов⁴⁾ дал теоретическую формулу для зависимости скорости реакции образования HCl от всех процессов принимающих участие в развитии и обрыве цепей для случая обрыва цепей в пространстве, т.е. для больших давлений газовой смеси. Как видно из реакции (1) число начальных центров реакции равно удвоенному числу поглощенных квантов света т.е. $n_0 = 2I_{abs}$.

это давление велико, реакция (7) и (8) можно пренебречь.

Образовавшийся атом хлора в дальнейшем исчезает или вступая в реакцию (2) и продолжая цепь или в реакцию (5) и (6), обрывая ее. Если вероятности вступления в ту или иную реакцию обозначить соответственно через

γ_2, γ_5 и γ_6 , то сумма этих вероятностей даст

$$\gamma_2 + \gamma_5 + \gamma_6 = 1 \quad (18)$$

Для атома водорода соответственно будет

$$\gamma_3 + \gamma_4 = 1 \quad (19)$$

Если учесть общую вероятность обрыва цепи, то она будет равна:

$$\beta = \frac{\gamma_4 + \gamma_5 + \gamma_6}{2} \quad (20)$$

Скорости всех указанных реакций могут быть выражены

соответственно $w_2 = k_2(H_2)(Cl)$; $w_3 = k_3(Cl_2)(H)$; $w_4 = k_4(O_2)(H)$;

$w_5 = k_5(O_2)(Cl)$ и $w_6 = k_6(X)(Cl)$,

где k_2, k_3, k_4, k_5 и k_6

соответственные константы скорости, а $(H_2), (Cl_2)$ и др. — концентрации соответственных молекул.

Далее учитывая тот факт, что атомы Cl и H

прежде, чем вступить в одну из последующих реакций

живут некоторое время τ_{Cl} и τ_H можно выразить вероят-

ности γ через величины k и τ и получить:

$$\gamma_2 = k_2(H_2)\tau_{Cl}; \gamma_3 = k_3(Cl_2)\tau_H; \gamma_4 = k_4(O_2)\tau_H; \gamma_5 = k_5(O_2)\tau_{Cl} \text{ и } \gamma_6 = k_6(X)\tau_{Cl}$$

Подставляя эти значения вероятностей в равенства

18 и 19

получаются для средней жизни

атомов Cl и H следующие значения:

$$\tau_{ce} = \frac{1}{k_2(H_2) + k_5(O_2) + k_6(X)} \quad (21)$$

$$\tau_H = \frac{1}{k_3(Cl_2) + k_4(O_2)} \quad (22)$$

Вставляя в уравнение (20) значения k_4, k_5 и k_6 , а также значения τ_{ce}

и τ_H легко можно получить:

$$\beta = \frac{1}{2} \left\{ \frac{k_4(O_2)}{k_3(Cl_2) + k_4(O_2)} + \frac{k_5(O_2) + k_6(X)}{k_2(H_2) + k_5(O_2) + k_6(X)} \right\}$$

Длина цепей для реакции $H_2 + Cl_2$ очень велика, значение $k_3(Cl_2)$ и $k_2(H_2)$ должно быть много больше других слагаемых в знаменателе, и ~~они~~ ^{которые} с известным приближением можно пренебречь. Тогда получим

$$\beta = \frac{1}{2} \left\{ \frac{k_4(O_2)}{k_3(Cl_2)} + \frac{k_5(O_2) + k_6(X)}{k_2(H_2)} \right\} \quad (23)$$

Скорость реакции w определяется числом начальных центров реакции n_0 , создаваемых в единицу времени, а также вероятностью обрыва цепи β . Зависимость эта

следующая $w = \frac{n_0}{\beta}$ Учитывая, что $n_0 = 2 I_{abs}$ получим

$$w = \frac{n_0}{\beta} = \frac{4 I_{abs} \cdot k_2 k_3 (H_2) (Cl_2)}{k_3 k_5 (O_2) (Cl_2) + k_3 k_6 (Cl_2) (X) + k_2 k_4 (H_2) (O_2)}$$

или

$$w = \frac{4 I_{abs} \cdot k_2 k_3 (H_2) (Cl_2)}{k_3 k_6 (Cl_2) (X) + (O_2) \{ k_2 k_4 (H_2) + k_3 k_5 (Cl_2) \}}$$

разделив числитель и знаменатель на $K_2 K_4$ будем иметь

$$r = \frac{4 J_{abs} \cdot \frac{K_3}{K_4} (H_2)(Cl_2)}{\frac{K_3 K_4}{K_2 K_4} (Cl_2)(\lambda) + 0_2 \{ (H_2) + \frac{K_3 K_5}{K_2 K_4} (Cl_2) \}} \quad (24)$$

это теоретическое уравнение Семенова. Если в нем

$\frac{4 K_3}{K_4}$ обозначить через K , $\frac{K_3 K_5}{K_2 K_4} (\lambda)$ через m

и $\frac{K_3 K_5}{K_2 K_4}$ приравнять 0, I пример вид

$$r = \frac{J_{abs} \cdot K (H_2)(Cl_2)}{m (Cl_2) + 0_2 \{ (H_2) + 0_1 (Cl_2) \}} \quad (25)$$

В таком виде это уравнение прекрасно совпадает с результатами исследований Кремер³⁷⁾, Корнфельда и Мюллера³⁸⁾, Алманда и Бизли³⁹⁾ (последние вариировали интенсивность света в отношении 440: 1), Боденштейна и Унтера а также с экспериментально полученным уравнением Тона²⁾

~~(Следует отметить, что в большинстве случаев зависимость скорости реакции от интенсивности освещения имеет вид $r = k I^n$, где n — степень зависимости скорости от интенсивности. В частности, для реакции образования HCl зависимость скорости от интенсивности освещения имеет вид $r = k I^{0.6}$, что согласуется с результатами исследований Норриша и Ричье (40) и Тамуры (41).~~

Из данного уравнения Семенова и упомянутых работ следует, (если принять $J_{abs} = J(Cl_2)$), где J интенсивность света), что скорость реакции образования HCl зависит от первой степени интенсивности освещения.

Однако Норриш и Ричье⁴⁰⁾ получили зависимость 0,6 степени от интенсивности, такую же зависимость получил Тамура⁴¹⁾.

Потте и Роллефсон⁴²⁾ вновь исследовали этот вопрос и нашли полное согласие с теоретической формулой за исключением температур, лежащих ниже 172°K .

Для этих температур они дали зависимость корня квадратного от интенсивности, т.е. их результаты в этих пределах температур близки результатам Норина. Объяснить такую зависимость они пытались уничтожением атомов хлора в этих условиях рекомбинацией в газовой фазе, что конечно, нельзя считать удовлетворительным объяснением. Кокочашвили⁴³⁾ показал, что при очень больших интенсивностях освещения, граничащих с интенсивностями, дающими для этой реакции взрыв, скорость реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ будет выражаться формулой

$$w = aI + bI^2$$

т.е. она будет возрастать быстрее, чем по закону прямой пропорциональности интенсивности света. Эту зависимость

Кокочашвили справедливо объясняет разветвлением цепей, которое имеет место при больших интенсивностях освещения и которое обуславливает автоускорение реакции и в конечном счете наступление взрыва.

Потте и Роллефсон⁴²⁾ предлагают внести в основную формулу небольшой корректив на задерживающее действие хлористого водорода. Поправка их имеет коэффициент $k = 0,1$ в

тогда как подобная же поправка у Норриша имеет коэффициент равный 1,7. Потте и Роллефсон доказали, что такой большой коэффициент торможения, который Норриш приписывает действию хлористого водорода, надо объяснить загрязнениями, вносимыми вместе с хлористым водородом в реакционную смесь. Торможение же которое производят молекулы хлористого водорода можно приписать реакции



Здесь звено цепи H заменяется на Cl, а известно, что H вступает в следующую реакцию с Cl_2 самое меньшее в тысячу раз скорее, чем Cl с H_2 . Таким образом торможение реакции здесь объясняется заменой быстро реагирующих атомов H на медленно реагирующие атомы ^{Cl}. Нам кажется что ^{учитывая} этот факт приходится принять во внимание тормозящее действие хлористого водорода т.е. продукта реакции. Однако для начальных стадий реакции, когда концентрация хлористого водорода мала, этой поправкой можно пренебречь.

Тот факт, что некоторые реакции, напр. $H + Cl_2$ происходят быстрее, чем другие напр. $Cl + H_2$ объясняется тем, что вообще говоря, реакции происходят не при каждом столкновении, но только при благоприятных, при чем вероятност

такого благоприятного столкновения будет различна для различных реакций и определяется активацией участников реакции. Вступают в реакцию частицы, энергия которых равна или превышает некоторую величину $\frac{E^*}{kT}$. Вероятность такого события т.е. столкновения частиц, обладающих энергией $\geq E$ определяется классической теорией Аррениуса величиной $e^{-\frac{E}{kT}}$. Эта вероятность для реакции $Cl + H_2$ согласно данным Ишикава³¹⁾ и Трифонова¹⁷⁾ порядка 10^{-4} - 10^{-5} . Отсюда если определить E для какой либо температуры, например для $27^\circ C$ получим $e^{-\frac{E}{600}} = 10^{-4}$ и $e^{-\frac{E}{600}} = 10^{-5}$, откуда E как среднее из этих двух определений будет $5520 < E < 6600$ к.

Мы остановились на энергии активации процесса $Cl + H_2$ т.к. последний в развитии цепи является самым медленным а следовательно определяет кинетику процесса в целом.

Практически энергия активации вычисляется из температурного коэффициента реакции. Согласно исследования Готеля⁴⁴⁾ скорость фотохимического образования хлористого водорода в свободной от кислорода смеси возрастает на каждые $10^\circ C$ в среднем в 1,37 раз т.е. температурный ее коэффициент в этих условиях $\gamma = 1,37 \pm 0,02$. Отсюда энергия активации будет определяться из уравнен

$$\frac{W_{T+10}}{W_T} = \frac{e^{-\frac{E}{R(T+10)}}}{e^{-\frac{E}{RT}}}$$

Согласно данным Гертеля $E = 6000$ кал. Эта величина как раз лежит между значениями 5520 и 6600, полученными другими авторами из других данных. Далее Гертель определил температурный коэффициент для случая смеси, содержащей кислород и нашел

$$\gamma = 1,12 \pm 0,02$$

Это уменьшение температурного коэффициента Семенов⁴⁾ объясняет тем обстоятельством, что реакции $Cl+O_2 \rightarrow H+O_2 \rightarrow$ обрывающие цепи, сами имеют некоторую энергию активации, откуда

$$W_T = k e^{-\frac{E-E_1}{RT}}$$

а т.к. $E-E_1 < E$, то понятно, что смесь содержащая кислород будет иметь меньший температурный коэффициент, чем свободная от кислорода. Семенов отсюда вычислил вероятность реакции $Cl+O_2$, она оказалась равной $0,25 \cdot 10^{-3}$. Наконец Гертель определил температурный коэффициент этой реакции для случая освещения смеси длинноволновым светом, т.е. областью спектра вызывающей возбуждение молекулы хлора, но не ее диссоциацию. Здесь Гертель получил

$$\gamma = 1,48 \pm 0,04$$

что также понятно, т.к. здесь надо принять во внимание реакцию распада возбужденной молекулы хлора, которая также требует энергию активации и здесь эти энергии складываются.

Несколько слов надо сказать относительно индукционного периода реакции. Последнее время все больше поддерживается тенденция объяснять его присутствием загрязнений, так еще Бергес и Чапман⁴⁵⁾ предполагали, а теперь Гриффит и Норриш⁴⁶⁾⁴⁷⁾ считают, что для данной реакции он обусловлен примесью азотистых соединений, которые с хлором дают хлористый азот, разлагающийся в дальнейшем на свету. До тех пор пока он не разложился реакция между H_2 и Cl_2 не идет.

Квантовый выход реакции $H_2 + Cl_2$, как уже упоминалось, в наиболее благоприятных условиях определяется величиной $10^5 - 10^6$.

В виду того, что эта реакция цепная, для нее нужно учесть время существования цепи. Эта величина определяется длиной цепи т.е. квантовым выходом реакции. Различные авторы для времени существования цепи дают различные числовые величины, так Вейгерт и Келлерман¹⁴⁾ определяют ее величиной порядка 0,01-0,02 сек., у Ишикава³¹⁾ она от $\frac{1}{250}$ до $\frac{1}{100}$ сек.^{х)}, у Тамура⁴¹⁾ $\frac{1}{20} - \frac{1}{40}$ сек. у Кокочашвили⁴³⁾, работавшего с большими интенсивностями света - 0,01 сек., в работе Воденштейна и Винтера²³⁾, ко-

х) Расчеты Семенова по этой работе дают для времени существования цепи величины от $1/3$ до $1/2$ сек.

торне получили квантовый выход реакции $4,2 \cdot 10^6$, почему то средняя продолжительность жизни цепи оценивается в 16 сек., Семенов⁴⁾ определяет ее величиной 0,1-1 сек.

Интересно отметить, что Трифонов⁴⁸⁾ обнаружил прекращение реакции $H_2 + Cl_2$ при давлении газовой смеси $p < 0,4 \text{ мм. Hg}$ ($0,2 \text{ мм. Cl}_2$). Этот факт весьма неожидан и теоретически не поддается объяснению. Ведь реакция $H_2 + Cl_2$ стационарная и ее скорость определяется интенсивностью освещения. Если бы феномен Трифонова подтвердился, то это означало бы, что не только старая кинетика, но также и цепная теория должны подвергнуться коренной перестройке. Работа Роллефсона⁴⁹⁾ по этому вопросу дала иные результаты, чем работа Трифонова, а именно Роллефсон не наблюдал никакой остановки реакции при давлении H_2 от 0,007 до 1 мм. и давлении Cl_2 в 1,4 и 12 мм. Hg. Однако его результаты нельзя считать решающими, ибо остановка реакции может быть обусловлена уменьшением парциального давления хлора, а не водорода, а давления хлора в работе Роллефсона имели только два значения, которые оба лежат много выше критического давления.

Батеман и Крегс⁵⁰⁾, работая с малыми давлениями водорода (от 0, до 0,3 мм. Hg) и хлора (1,7; 1,11 и 0,012 мм.) во всех случаях наблюдали течение реакции и не наблюдали никакого прекращения ее в указанных границах давлений.

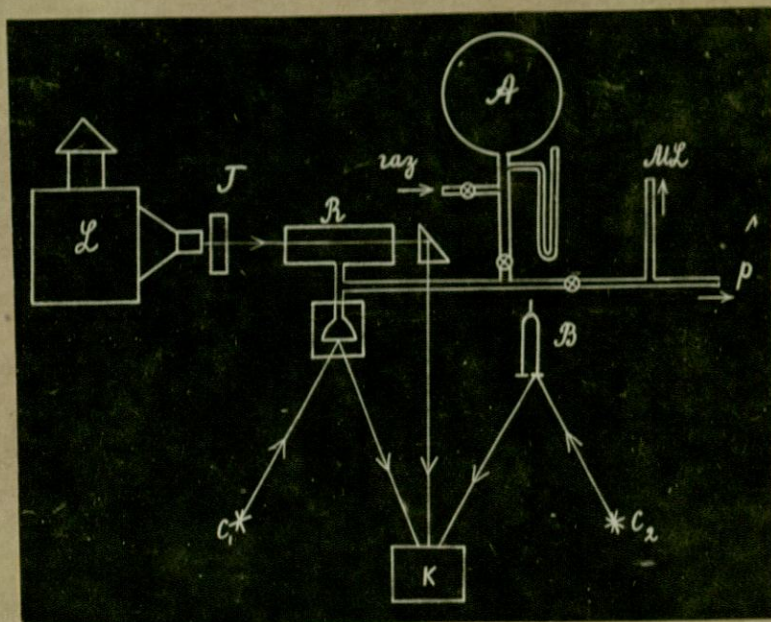
Недавно появилась работа Сквайера и Алмнанда⁵¹), которая, можно считать, окончательно решает вопрос не в пользу феномена Трифонова. Указанные авторы вели работу при постоянном давлении H_2 (около 0,1 мм.), в то время, как давление Cl_2 менялось от 0,012 до 450 мм. в 8 ступеней. Ни разу они не обнаружили случая с отсутствием реакции.

Подводя итоги сделанному обзору литературы приходится констатировать, что несмотря на более чем столетнюю работу по изучению механизма реакции $H_2 + Cl_2$ и несмотря на те успехи, которых удалось добиться в создании и развитии цепной теории, детали механизма протекания этой реакции все еще требуют разъяснения, теоретические формулы, выведенные на основе ее изучения также требуют проверки и уточнения.

В нашей работе мы задались целью изучить кинетику фотохимической реакции $H_2 + Cl_2$ в условиях обрыва цепей *главным образом* исключительно в объеме. В результате этого исследования мы рассчитывали получить и получили данные, которые позволили нам сравнить сходимость экспериментальных результатов с таковыми, рассчитанными из теоретических формул Семенова. Тем самым мы смогли провести экспериментальную проверку этих теоретических формул, выведенных для неразветвляющихся цепей, когда цепи обрываются исключительно в объеме, на конкретном случае данной реакции.

Схема установки дана на рис. 1.

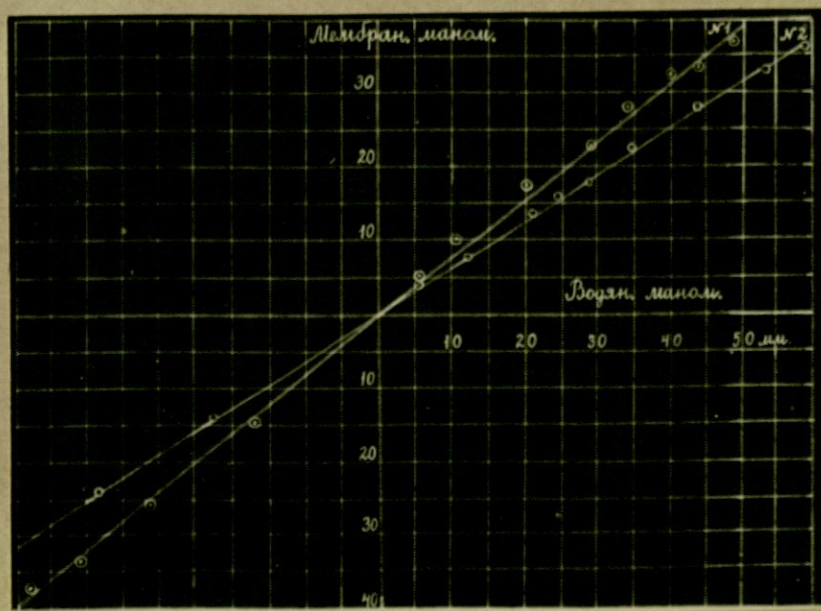
Рис. 1.



Регулировка чувствительности мембранного манометра производилась с помощью особо сконструированной рамочки, которая позволяла вращением четырех винтиков изменять длину плеча.

Градуировка мембран производилась по водяному манометру. Характеристика двух применявшихся мембран дана на рис. 2.

Рис. 2.



Компенсационный сосуд, которым был снабжен мембранный манометр, позволял создавать одинаковое давление по обе стороны мембраны. В то время как в реакционный сосуд пускалась смесь H_2 и Cl_2 , в компенсатор, во избежание действия хлора на металлические части рамочки, пускалось соответственное количество воздуха. Давление измерялось с помощью ртутного манометра, которым был снабжен компенсатор.

Во время хода реакции Драпер- эффект вызывал прогиб мембраны, которая с помощью штифтика вращала подвешенное зеркальце. Луч света, падающий от фонаря (С₁) на это зеркальце отражался в цель кимографа (К) и получаемая кривая записывалась на движущейся с помощью часового механизма фото-пленке. Как видно из приводимой схемы установки, на эту же пленку падал отраженный от вибрирующего камертона (В) (120 колебаний в секунду) луч света от лампы (С₂) и давал запись времени в виде синусоиды. Источником света, вызывающим реакцию в смеси $H_2 + Cl_2$ служила точечная дуговая лампа (Л) постоянного тока, горевшая при 2,6 А, помещенная в фонарь и снабженная затвором Тортонна (Т). Комбинацией линз лучи этой лампы собирались в параллельный пучок и направлялись в реакционный сосуд, после прохождения которого они отражались от призмы и фокусировались также в цели кимографа.

Последний давал возможность записывать время освещения газовой смеси. Фокусировка лучей от всех ламп, производилась с помощью линз.

Таким образом на светочувствительной пленке записывались три показания: кривая Драпер-расширения, синусоида времени и продолжительность освещения газовой смеси.

Полученные таким образом фотографии Драпер-расширения подвергались графическому дифференцированию, что давало возможность получить кривые скорости реакции.

Реакционный сосуд перед наполнением газовой смесью откачивался, промывался водородом и вновь откачивался до 10^{-5} мм. с помощью стального насоса Штинцинга. Вакуум измерялся очень чувствительным манометром Мак-Леода.

Водород получался электролизом раствора едкого натра между никелевыми электродами, освобождался от следов кислорода пропусканием над нагретым до 400° платинированным асбестом в кварцевой трубке и сушился в ловушке, погруженной в смесь твердой CO_2 с ацетоном.

Хлор получался взаимодействием соляной кислоты с перманганатом калия, промывался пропусканием через раствор перманганата, затем конденсировался в ловушке, погруженной в ту же охлаждающую смесь, и подвергался четырех-

кратной дистилляции из жидкой ^{газы}. Из каждой ловушки бралась для дальнейшей перегонки только средняя фракция.

Газы собирались в промытые водородом и эвакуированные колбы.

Из водорода и хлора готовилась стехиометрическая смесь в газосмесителе, зачерненном для предотвращения проникновения в него света. Кроме смесителя была защищена от света также вся проводка к реакционному сосуду. Опыты проводились при давлении газовой смеси в 600 мм Hg.

Для смазки кранов применялась специальная замазка, приготовленная по методу Боденштейна.

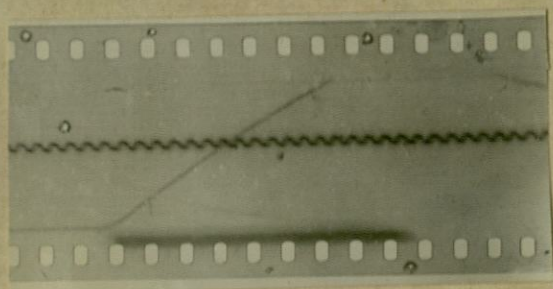
Такая замазка как было нами тщательно проверено вообще не реагирует в наших условиях ни с исходными газами (H_2 и Cl_2) ни с продуктом реакции (HCl).

В. Результаты и их Обсуждение.

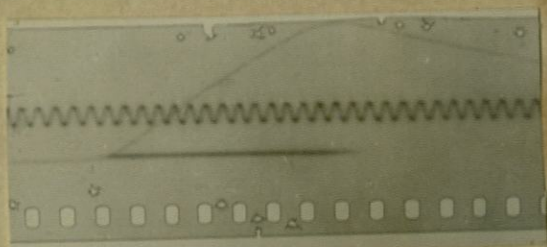
Нами были проделаны две серии опытов.

Ниже (рис. 3) приводим в качестве образчиков фотографии опытов № 1 и № 7, полученные нами в первой серии опытов и № 2, № 1 и № 10 из второй серии опытов.

Рис. 3.

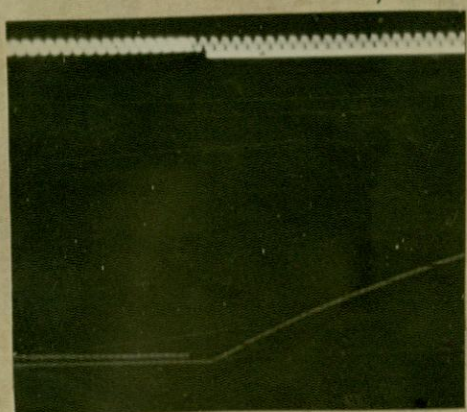


N1

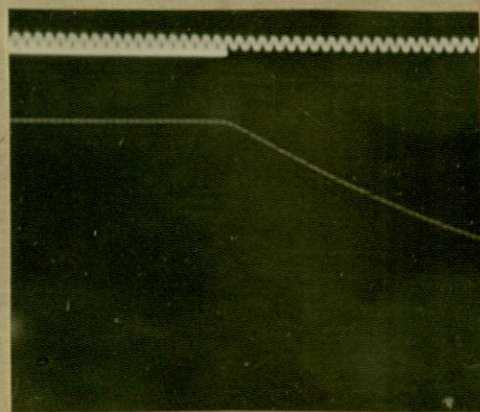


N7

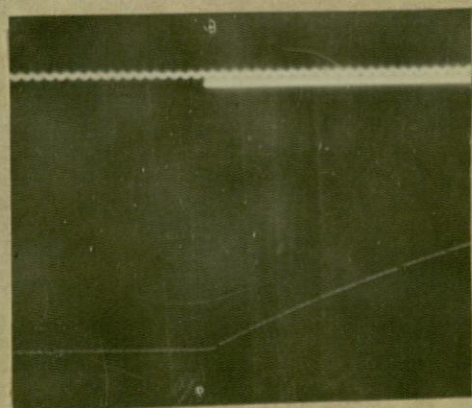
I серия опытов.



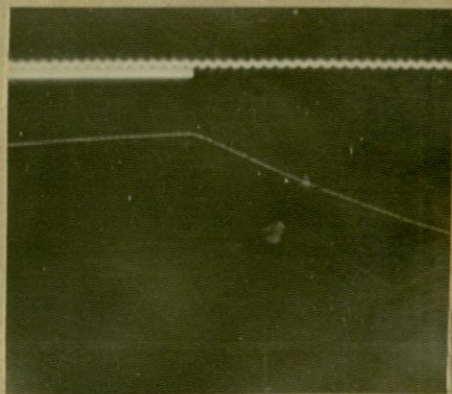
N1 (начало).



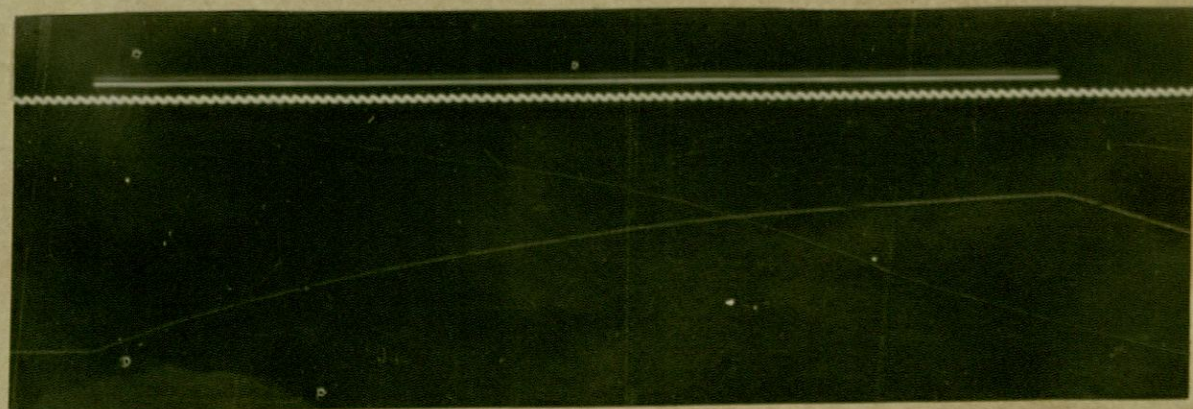
N1 (конец реакции).



N2 (начало)



N2 (конец реакции)



N10

II серия опытов.

Для анализа кинетики реакции полученные фотографии подвергались графическому дифференцированию. С помощью приспособления, дающего 30 кратное увеличение мы определяли прирост давления на каждое колебание камертоне т.е. на каждую $1/120$ сек.. По полученным $\frac{dp}{dt}$ определяли скорость реакции, исходя из следующих предпосылок. Согласно исследования Тейлора и Эллиот⁵²⁾ величина Драпер расширения может быть принята за непосредственную меру скорости фотохимической реакции $H_2 + Cl_2$.

Если взять за основу законы идеальных газов, то состояние газовой смеси в данный момент будет определяться уравнением

$$p, v = nRT,$$

где v об"ем реакционного сосуда, p , и T , давление и температура в данный момент. Дифференцированием по времени t получим:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{nR}{v} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (26)$$

Если мы примем, что dx это количество соляной кислоты в молях образующееся в течение интервала времени dt , то повышение температуры системы dT , выразится уравнением

$$dT = \frac{Q dx}{s \sigma v}$$

где Q теплота образования одного моля HCl , s и S удельный вес и удельная теплота газовой смеси.

В противовес нагреванию системы, производимому тепловой реакцией, будет иметь охлаждение ее путем теплоотдачи через стенки реакционного сосуда. Поэтому баланс тепла выразится уравнением

$$dT_1 - dT_1' = \frac{Q dx}{s \delta v} - dT_1' \quad (27)$$

где dT_1' выражает эффект охлаждения. Скорость охлаждения $\frac{dT_1'}{dt}$ должна быть функцией разности температур между реакционной системой и окружающей средой, а именно:

$$\frac{dT_1'}{dt} = \frac{d\Delta T}{dt} = f(T_1 - T) = f(\Delta T)$$

Подставив значение dT_1' в уравнение (27) получим

$$dT_1 - dT_1' = \frac{Q dx}{s \delta v} - f(\Delta T) dt$$

Если теперь в уравнении (26) перейдем к пределам, то получим

$$\frac{d\Delta p}{dt} = \frac{nR}{v} \cdot \frac{d\Delta T}{dt}$$

Подставив в него значение $dT_1' = dT_1'$ на место $d\Delta T$

получим

$$\frac{d\Delta p}{dt} = \frac{nR}{v} \cdot \frac{d\Delta T}{dt} = \frac{nR Q dx}{s \delta v^2 dt} - \frac{nR}{v} f(\Delta T) \quad (28)$$

Величина $\frac{d\Delta p}{dt}$ в этом уравнении может быть непосредственно определена путем графического дифференцирования фотогрaфий кривых возрастания давления.

$\frac{nR Q}{s \delta v^2}$ для короткого промежутка времени есть величина постоянная- K , т.к. количество образовавшейся HCl очень мало в сравнении с общим объемом реагирующего газа, а

изменениями S и δ можно пренебречь.

Что касается последнего члена этого уравнения $\frac{nR}{\nu} f(\Delta T)$, то он может быть выведен на основании закона охлаждения и определяется уравнением

$$f(\Delta T) = K \Delta T$$

при чем $K = \frac{K_1}{c\nu}$, где K_1 - коэффициент теплоотдачи, c - теплоемкость и ν - об"ем газов.

Из уравнения Клапейрона следует, что $\Delta p \nu = nR \Delta T$, откуда $\Delta T = \frac{\nu \Delta p}{nR}$.

Представив все эти значения в уравнение (28) получим

$$\frac{d\Delta p}{dt} = K \frac{dx}{dt} - \frac{nR}{\nu} K \cdot \frac{\nu \Delta p}{nR} \quad \text{т.е.}$$

$$K \frac{dx}{dt} = \frac{d\Delta p}{dt} + K \Delta p \quad (29)$$

Это уравнение дает скорость реакции $\frac{dx}{dt}$ в зависимости от изменения давления, вызванного выделением тепла реакции. Скорость эта легко может быть вычислена, если нам известно K .

После установления в реакционной системе стационарного состояния, расширение, вызванное теплом реакции как раз компенсируется сжатием от охлаждения. Начиная с этого момента $\frac{d\Delta p}{dt} = 0$ и уравнение (29) принимает вид

$$K \frac{dx}{dt} = K \Delta p \quad (30)$$

а это и есть ничто иное, как результат полученный Тейлором и Элиотт.

В первой серии опытов коэффициент теплоотдачи нами не учитывался т.к. здесь мы делали расчеты только для начала реакции до установления стационарного состояния, когда влияние теплоотдачи еще незначительно и им можно пренебречь.

В этом случае уравнение для скорости реакции принимает вид

$$w = K \frac{dx}{dt} = \frac{dop}{dt} \quad (31)$$

В таблице I приводятся результаты графического дифференцирования кривых Драпер-расширения для нескольких кривых первой серии опытов, а также скорости реакции, рассчитанные по теоретической формуле Семенова $(3) w = \frac{n_0}{1-\alpha} (1 - e^{-\frac{1-\alpha}{\Delta T}})$.
Причем в наших опытах $\frac{n_0}{1-\alpha}$ было в разных случаях равно от 0,64 до 1,94 и $\frac{1-\alpha}{\Delta T} = 100^x$ (одна из кривых скорости дан также на рис. № 4)

у Ишикава согласно расчета Семенова $\frac{1-\alpha}{\Delta T} = 12$, у Трифонова

ТАБЛИЦА № I

$$\frac{n_0}{1-\alpha} = 1,7$$

$\frac{t}{120}$ сек.	n по кривой I	n по кривой 7	n теоретич.
1	0,92	0,95	0,96
2	1,35	1,35	1,37
3	1,56	1,60	1,64
4	1,65	1,65	1,67
5.	1,70	1,70	1,69
6.	1,70	1,65	1,70

$$\frac{n_0}{1-\alpha} = 1,94$$

По кривой 3 n	теоретич. n
0,94	1,10
1,52	1,57
1,72	1,78
1,84	1,87
1,86	1,91
1,90	1,93

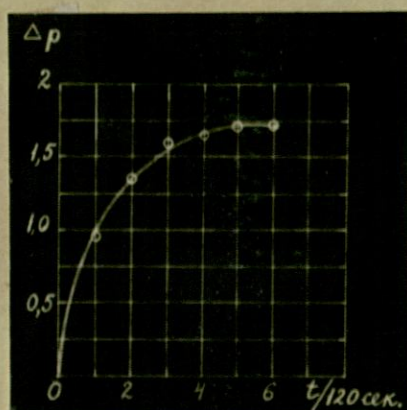
$$\frac{n_0}{1-\alpha} = 0,64$$

по кривой 9 n	n теорет.
0,38	0,36
0,52	0,52
0,62	0,62
0,64	0,63
0,62	0,64
0,62	0,64

$$\frac{\eta_0}{1-\alpha} = 1,2$$

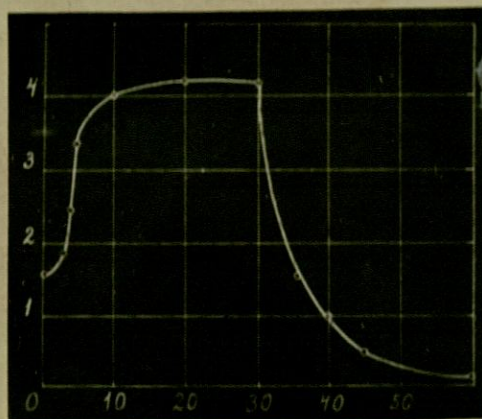
$\frac{t}{120}$ сек.	По кривой 6 n	по кривой 14 n	теорети. n
1	0,68	0,72	0,68
2	0,98	0,94	0,97
3.	1,18	1,08	1,16
4	1,20	1,16	1,18
5	1,20	1,18	1,19
6	1,16	1,20	1,20

Рис. 4.



На ряду с этим помещаем кривую скорости реакции, рассчитанную Семеновым из работы Ишикава.

Рис. 5



Ишикава изучал скорости фотохимической реакции $H_2 + Cl_2$ с помощью следяного мембранного манометра. В своей работе он не приводит оригинальных кривых, полученных им на пленках, а дает только ряд значений для нарастания Драпер-эффекта начиная с $t = 3/60$ сек. На основании экстраполяции из расчетов своих опытов он приходит к выводу, что в момент времени $t = 0$ скорость реакции $H_2 + Cl_2$ всегда имеет определенное и довольно большое значение ($1,6 \cdot 10^{-2}$ мм) и через промежуток времени от $2/6$ до $4/6$ сек. после начала освещения она (скорость) достигает стационарного состояния. К этому же выводу об определенной скорости реакции в момент времени $t = 0$ т.е. в темноте Ишикава приходит и на основании опытов с кратковременным перерывом освещения. Причем прямое определение ^{сп} в момент когда начиналось второе освещение в его опытах было затруднено и скорость реакции в этот момент он определял экстраполяцией из кривой скорости во время второго освещения.

После затемнения он получал значения скорости реакции большие, чем это можно было ожидать из его расчетов и тем большие, чем дольше было затемнение. Когда продолжительность затемнения была достаточно большая, то эта разница достигала величины 1,6 т.е. значения реакции в $t = 0$, "первичной реакции" по терминологии Ишикава. Отсюда Ишикава делает вывод, что скорость первичной реакции на свету со временем освещения падает, в темноте же опять растет и достигает значения 1,6 - скорости первичной реакции в момент $t = 0$.

Из дальнейших расчетов Ишикава получил аномально малое значение для квантового выхода реакции, а именно по его расчетам он равен 38 на один квант света.

Эти результаты Ишикава сомнительны, сомнительным нам кажется и сам метод расчетов, базирующийся исключительно на экстраполяции.

Как видно из таблицы I и рис. 4 наши результаты в противоположность результатам Ишикава ясно показывают, что при $t = 0$ скорость реакции равна нулю, что как видно из той же таблицы I хорошо согласуется с теоретическим ходом развития скорости этой реакции.

Результаты Ишикава о постоянной скорости реакции до освещения в $t = 0$ следует считать недоразумением, которое, помимо сомнительности метода, могло быть вызвано плохой натяжкой слюдяной мембраны, что предполагает акад. Семенов. Если мембрана немного обвисает, то ее чувстви-

тельность при малой нагрузке должна быть больше, чем в случае, когда нагрузка достаточно большая, чтобы натянуть мембрану.

Мы склонны предполагать, что эта систематическая ошибка Ишикава появилась вследствие постоянного содержания влаги в газовой смеси, в наличии которой Ишикава был заинтересован, т.к. на ней строил, как мы это видели, схему ценного процесса между водородом и хлором.

В результате растворения полученного HCl в воде давление газовой смеси после реакции должно было, конечно, давать снижение. В результате этого, кривая скорости реакции несомненно давала сползание ниже нуля на постоянное значение, величина которого обуславливалась содержанием постоянного количества влаги в газовой смеси. Это и могло дать Ишикава возможность сделать заключение об измеримой скорости процесса при $t=0$. Сам механизм процесса, данный Ишикава, равно как и другие схемы, базирующиеся на участии влаги в этом процессе, как уже указывалось, надо отвергнуть.

Изучение всего хода кривой скорости реакции $H_2 + Cl_2$ нами было проведено во второй серии опытов.

Здесь при расчетах результатов опытов мы пользовались полным уравнением хода процесса (29)

Коэффициент $\kappa = \frac{\kappa_1}{cV}$ в этом уравнении определялся следующим образом: брался какой либо момент времени t_0 после освещения, когда все цепи заведомо оборвались, т.е. когда скорость реакции $\frac{dx}{dt} = 0$ и давление в сосуде падает исключительно за счет теплоотдачи, тогда уравнение (29) пример вид

$$-\frac{d\Delta p}{dt} = \kappa \Delta p$$

Интегрируя это уравнение в пределах от Δp_0 до Δp и заменяя натуральный логарифм на десятичный получим

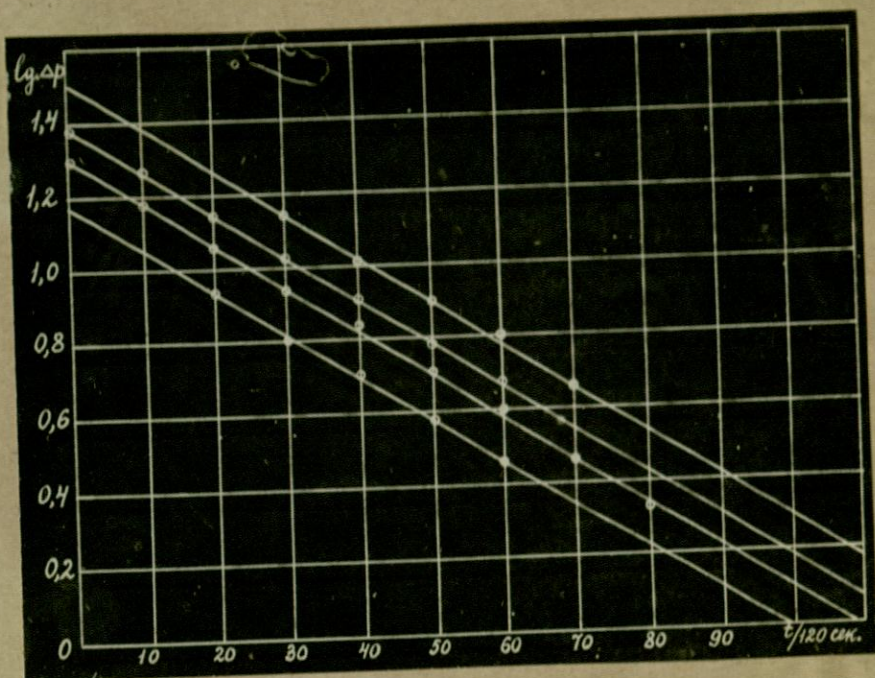
$$2,3 \lg \frac{\Delta p_0}{\Delta p} = \kappa t \quad (32)$$

где Δp_0 соответствует времени t_0 , с которого начинается отсчет, а Δp есть изменение давления за какой либо промежуток времени t .

Нанося на оси ординат логарифмы давлений во время спада кривой, а на оси абсцисс соответствующие моменты времени, получаем прямую, которая из угла наклона ее позволяет получить отношение $\lg \frac{\Delta p_0}{\Delta p}$ (tg угла) для данных условий опыта.

На рис. 6 приводятся результаты нескольких наших опытов согласно которым коэффициент $\kappa = 0,0274$ на 1/120 сек.

Рис. 6



Таким образом, уравнение (29) для наших условий примет вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\Delta p}{dt} + 0,0274 \Delta p$$

Ниже в табл. 2 приводим полные результаты графического дифференцирования одной из наших кривых с учетом полученного коэффициента теплоотдачи и с расчетами для скорости реакции № .

Таблица 2

$\frac{t}{120}$ сек.	О П И Т Ы			
	σp	$\frac{d \sigma p}{dt}$	$\kappa \sigma p$	η
0	0	0	0	0
1	0,54	0,54	0,01	0,55
2	1,25	0,71	0,03	0,74
3	2,04	0,79	0,05	0,84
4	2,82	0,78	0,08	0,86
5	3,59	0,77	0,10	0,87
6	4,32	0,73	0,12	0,85
7	5,03	0,71	0,14	0,85
8	5,73	0,70	0,16	0,86
9	6,42	0,69	0,18	0,87
10	7,09	0,67	0,19	0,86
11	7,75	0,66	0,21	0,87
12	8,35	0,63	0,22	0,85
13.	8,98	0,60	0,24	0,84
14	9,58	0,60	0,26	0,86
15	10,16	0,58	0,28	0,86
16	10,72	0,56	0,29	0,85
17	11,25	0,53	0,31	0,84
18	11,77	0,52	0,32	0,84
19	12,29	0,52	0,34	0,86
20	12,81	0,52	0,35	0,87
21	13,32	0,51	0,36	0,87
22	13,81	0,49	0,38	0,87
23	14,28	0,47	0,39	0,86
24	14,74	0,46	0,40	0,86

$\frac{t}{120}$ CLK.	op	$\frac{dop}{dt}$	xop	n
25	15,19	0,45	0,42	0,87
26	15,63	0,44	0,43	0,87
27	16,06	0,43	0,44	0,87
28	16,48	0,42	0,45	0,87
29	16,88	0,40	0,46	0,86
30	17,26	0,38	0,47	0,85
31.	17,62	0,36	0,48	0,84
32	17,98	0,36	0,49	0,85
33	18,34	0,36	0,49	0,85
34	18,70	0,36	0,50	0,86
35	19,06	0,36	0,52	0,88
36	19,40	0,34	0,53	0,87
37	19,74	0,34	0,54	0,88
38	20,06	0,32	0,55	0,87
39	20,38	0,32	0,56	0,88
40	20,68	0,30	0,57	0,87
41.	20,96	0,28	0,57	0,85
42	21,24	0,28	0,58	0,86
43	21,52	0,28	0,59	0,87
44	21,80	0,28	0,60	0,88
45	22,06	0,26	0,60	0,86
46	22,30	0,24	0,60	0,84
47	22,54	0,24	0,62	0,86
48	22,78	0,24	0,62	0,86
49	23,02	0,24	0,63	0,87

$\frac{t}{120}$ сек	Δp	- 57 - $\frac{d\Delta p}{dt}$	κ_{op}	η
50	23,24	0,22	0,64	0,86
51	23,46	0,22	0,64	0,86
52	23,68	0,22	0,65	0,87
53	23,90	0,22	0,65	0,87
54	24,10	0,20	0,66	0,86
55	24,30	0,20	0,67	0,87
56	24,50	0,20	0,67	0,87
57	24,68	0,18	0,68	0,86
58	24,86	0,18	0,68	0,86
59	25,04	0,18	0,69	0,87
60	25,20	0,16	0,69	0,85
61	25,36	0,16	0,69	0,85
62	25,52	0,16	0,70	0,86
63	25,68	0,16	0,70	0,86
64	25,84	0,16	0,71	0,87
65	26,00	0,16	0,71	0,87
66	26,16	0,16	0,72	0,88
67	26,32	0,16	0,72	0,88
68	26,48	0,16	0,72	0,88
69	26,62	0,14	0,73	0,87
70	26,74	0,12	0,73	0,85
71	26,86	0,12	0,73	0,85
72	27,00	0,14	0,74	0,88
73	27,14	0,14	0,74	0,88

$\frac{t}{120}$ cex	Δp	$\frac{d\Delta p}{dt}$	$R\Delta p$	m
74	27,28	0,14	0,75	0,89
75	27,42	0,14	0,75	0,89
76	27,54	0,12	0,75	0,87
77	27,66	0,12	0,76	0,88
78	28,76	0,10	0,76	0,86
79	27,86	0,10	0,76	0,86
80	27,96	0,10	0,77	0,87
81	28,06	0,10	0,77	0,87
82	28,14	0,08	0,77	0,85
83	28,22	0,08	0,77	0,85
84	28,30	0,08	0,77	0,85
85	28,38	0,08	0,78	0,86
86	28,46	0,08	0,78	0,86
87	28,54	0,08	0,78	0,86
88	28,62	0,08	0,78	0,86
89	28,70	0,08	0,79	0,87
90	28,78	0,08	0,79	0,87
91	28,86	0,08	0,79	0,87
92	28,94	0,08	0,79	0,87
93	29,02	0,08	0,79	0,87
94	29,10	0,08	0,80	0,88
95	29,16	0,06	0,80	0,86
96	29,22	0,06	0,80	0,86
97	29,30	0,08	0,80	0,88

$\frac{t}{120}$ сек	Δp	- 59 - $\frac{d\Delta p}{dt}$	$\kappa \Delta p$	η
98	29,38	0,08	0,80	0,88
99	29,44	0,06	0,81	0,87
100	29,50	0,06	0,81	0,87
101	29,56	0,06	0,81	0,87
102	29,62	0,06	0,81	0,87
103	29,68	0,06	0,81	0,87
104	29,74	0,06	0,81	0,87
105.	29,80	0,06	0,82	0,88
106	29,86	0,06	0,82	0,88
107	29,92	0,06	0,82	0,88
108	29,96	0,04	0,82	0,86
109	30,00	0,04	0,82	0,86
110	30,06	0,06	0,82	0,88
111	30,12	0,06	0,82	0,88
112	30,18	0,06	0,82	0,88
113	30,22	0,04	0,83	0,87
114	30,26	0,04	0,83	0,87
115	30,30	0,04	0,83	0,87
116	30,34	0,04	0,83	0,87
117	30,38	0,04	0,83	0,87
118.	30,42	0,04	0,83	0,87
119	30,46	0,04	0,83	0,87
120	30,50	0,04	0,83	0,87
121	30,54	0,04	0,84	0,88

$\frac{t}{120 \text{сек}}$	σp	$\frac{d\sigma p}{dt}$	$\kappa \sigma p$	π
I22	30,56	0,02	0,84	0,86
I23	30,58	0,02	0,84	0,86
I24	30,60	0,02	0,84	0,86
I25	30,62	0,02	0,84	0,86
I26	30,64	0,02	0,84	0,86
I27.	30,66	0,02	0,84	0,86
I28	30,68	0,02	0,84	0,86
I29	30,70	0,02	0,84	0,86
I30	30,72	0,02	0,84	0,86
I31	30,74	0,02	0,84	0,86
I32	30,76	0,02	0,84	0,86
I33	30,76	0,00	0,84	0,84
I34	30,78	0,02	0,84	0,86
I35	31,80	0,02	0,84	0,86
I36	30,82	0,02	0,84	0,86
I37	30,84	0,02	0,84	0,86
I38	30,86	0,02	0,84	0,86
I39	30,88	0,02	0,85	0,87
I40	30,90	0,02	0,85	0,87
I41	30,92	0,02	0,85	0,87
I42	30,94	0,02	0,85	0,87
I43	30,96	0,02	0,85	0,87
I44	30,96	0,00	0,85	0,85
I45	30,98	0,02	0,85	0,87
I46	31,00	0,02	0,85	0,87

$\frac{t}{120}$ сек.	op	$- 61 -$ $\frac{dop}{dt}$	κop	n
147	31,02	0,00	0,85	0,85
148	31,04	0,02	0,85	0,87
149	31,06	0,02	0,85	0,87
150	31,08	0,02	0,85	0,87
151	31,08	0,00	0,85	0,85
152	31,10	0,02	0,85	0,87
153	31,12	0,02	0,85	0,87
154	31,14	0,02	0,85	0,87
155	31,16	0,02	0,85	0,87
156	31,18	0,02	0,85	0,87
157	31,18	0,00	0,85	0,85
158	31,20	0,02	0,85	0,87
159	31,22	0,02	0,85	0,87
160	31,24	0,02	0,85	0,87
161	31,26	0,02	0,85	0,87
162	31,26	0,00	0,85	0,85
163	31,28	0,02	0,86	0,88
164	31,28	0,00	0,86	0,86
165	31,28	0,00	0,86	0,86
166	31,28	0,00	0,86	0,86
167	31,30	0,02	0,86	0,88
168	31,30	0,00	0,86	0,86
169	31,30	0,00	0,86	0,86
170	31,30	0,00	0,86	0,86

$\frac{t}{120}$ сек	Δp	$- 62 \frac{d\Delta p}{dt}$	K_{OP}	π
171	31,32	0,02	0,86	0,88
172	31,32	0,00	0,86	0,86
173	31,32	0,00	0,86	0,86
174	31,32	0,00	0,86	0,86
175	30,72	-0,58	0,84	0,26
176	30,03	-0,69	0,82	+ 0,13
177	29,26	-0,77	0,80	0,03
178	28,46	-0,80	0,80	0,00

В таблице 3 и рис. 7 приводим сводку результатов наших опытов, там же даем результаты вычислений скорости реакции для наших случаев по теоретическим формулам акад. Семенова. Для скорости реакции во время освещения эта формула будет, как мы видели

$$\pi = \frac{n_0}{1-\alpha} \left(1 - e^{-\frac{(1-\alpha)t}{\Delta\tau}} \right)$$

и для моментов сразу после прекращения освещения, когда еще не все цепи оборвались соответственно

$$\pi = \frac{n_0}{1-\alpha} e^{-\frac{(1-\alpha)(t-t_0)}{\Delta\tau}}$$

В наших опытах $\frac{n_0}{1-\alpha}$ равняется в различных опытах величинам от 0,63 до 1,30, а $\frac{1-\alpha}{\Delta\tau} = 130$. ✓

Таблица 3.

$$\frac{n_0}{1-\alpha} = 0,86$$

$\frac{t}{120}$	сек.	Снимок 2 n	сек.	Сним. 4 n	теоретич. n
	1	0,54	1	0,55	0,57
	2	0,75	2	0,75	0,76
	3	0,83	3	0,85	0,83
	4	0,86	4	0,86	0,85
	5	0,86	5	0,86	0,86
	15	0,85	15	0,88	"
	30	0,86	30	0,84	"
	50	0,86	50	0,86	"
	70	0,86	70	0,85	"
	90	0,86	90	0,86	"
			94	0,85	"
	91	0,29	95	0,29	0,29
	92	0,12	96	0,11	0,12
	93	0,03	97	0,01	0,03
	94	0,01	98	-0,01	0,01

$$\frac{n_0}{1-\alpha} = 0,63$$

$$\frac{n_0}{1-\alpha} = 0,94$$

$\frac{t}{120}$ сек.	Снимок 3 n	теорет. n	$\frac{t}{120}$ сек.	Сним. 5 n	теорети n
1	0,3	0,33	1	0,58	0,62
2	0,55	0,56	2	0,84	0,83
3	0,61	0,61	3	0,94	0,91
4	0,63	0,62	4	0,95	0,93
5	0,63	0,63	5	0,93	0,94
15	0,62	"	15	0,90	"
30	0,62	"	30	0,94	"
50	0,63	"	50	0,98	"
70	0,63	"	70	0,95	"
86	0,62	"	90	0,93	"
			110	0,94	"
			114	0,96	"
87	0,2	0,21	115	0,36	0,32
88	0,07	0,07	116	0,14	0,11
89	0,01	0,02	117	0,05	0,03
			118	0,02	0,01

$$\frac{n_e}{1-\alpha} = 0,90$$

$$\frac{n_e}{1-\alpha} = 0,70$$

$\frac{t}{120}$ сек.	Сним. 6 n	теорет. n	$\frac{t}{120}$ сек.	сним. 8 n	теоретич. n
1	0,60	0,60	1	0,46	0,46
2	0,84	0,80	2	0,62	0,62
3	0,88	0,87	3	0,65	0,67
4	0,90	0,89	4	0,70	0,69
5	0,90	0,90	5	0,70	0,70
15	0,86	"	15	0,70	"
30	0,88	"	30	0,72	"
50	0,90	"	50	0,70	"
			70	0,70	"
			82	0,70	"
51	0,32	0,30	83	0,25	0,24
52	0,12	0,10	84	0,10	0,08
53	0,04	0,03	85	0,02	0,02
54	0,01	0,01	86	0,01	0,01

$$\frac{n_e}{1-\alpha} = 1,30$$

$\frac{t}{120}$ сек.	СНИМОК 7 №	$\frac{t}{120}$ сек.	СНИМОК 12 №	теоретич. №
1	0,84	1	0,80	0,86
2	1,11	2	1,20	1,15
3	1,26	3	1,30	1,25
4	1,28	4	1,28	1,28
5	1,30	5	1,30	1,29
65	1,28	6	1,32	1,30
30	1,33	15	1,34	"
50	1,31	30	1,26	"
70	1,28	50	1,30	"
90	1,28	70	1,30	"
110	1,32	74	1,30	"
130	1,28			"
150	1,31			"
155	1,30			"
156	0,92	73	0,90	0,81
157	0,30	74	0,32	0,27
158	0,09	75	0,10	0,09
159	0,03	76	0,05	0,03
		77	0,01	

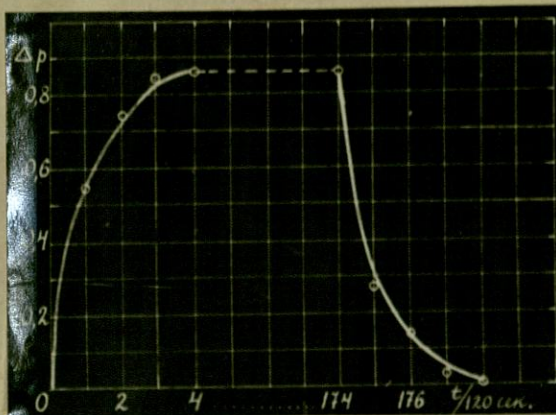
$$\frac{n_0}{1-\alpha} = 0,76$$

$\frac{t}{120}$ сек.	сним. 9 н	$\frac{t}{120}$ сек.	снимок 14 н	теоретич. н
1	0,40	1	0,48	0,50
2	0,60	2	0,68	0,67
3	0,69	3	0,75	0,73
4	0,74	4	0,75	0,75
5	0,74	5	0,77	0,76
15	0,76	15	0,76	"
30	0,74	30	0,74	"
50	0,76	50	0,77	"
54	0,74	70	0,78	"
		90	0,76	"
		110	0,74	"
		130	0,76	"
55	0,23	131	0,28	0,26
56	0,11	132	0,08	0,09
57	0,02	133	0,02	0,03
58	-0,01	134	0,00	0,01

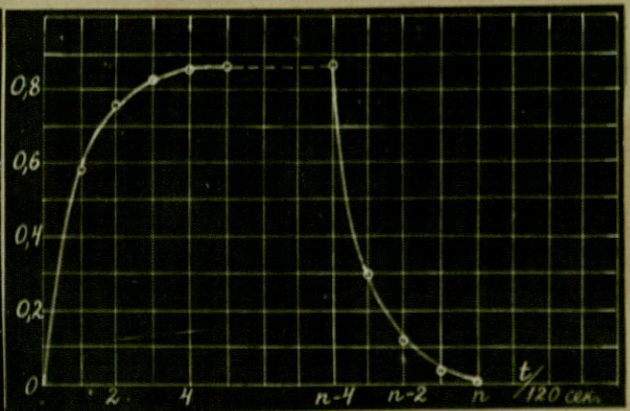
$$\frac{\eta_e}{1-\alpha} = 0,82$$

$\frac{t}{120}$ сек.	снимок II n	теоретич. n
1	0,52	0,54
2	0,74	0,72
3	0,80	0,79
4	0,82	0,81
5	0,82	0,82
15	0,80	0,80
30	0,82	"
50	0,82	"
70	0,86	"
90	0,82	"
104	0,80	"
105	0,30	0,28
106	0,10	0,09
107	0,03	0,03
108	0,01	0,01

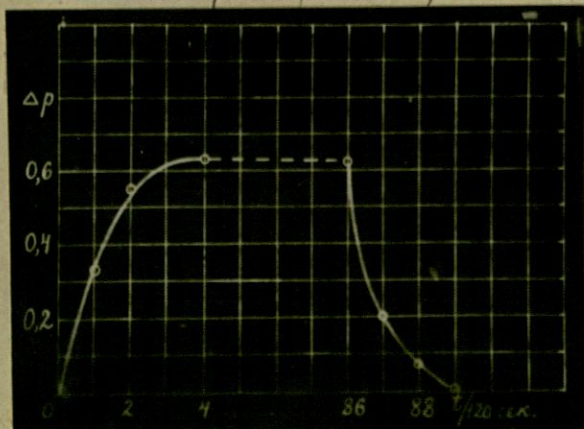
Рис. 7.



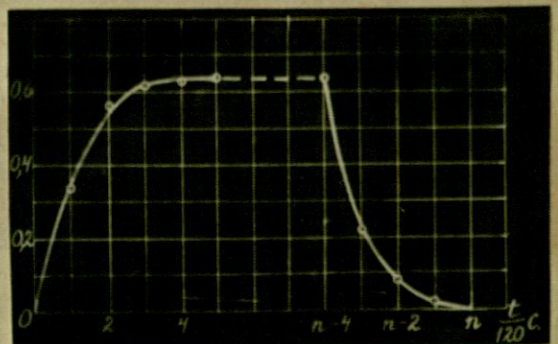
N10 (эксперимент.)



N10 (теоретич.)



N3 (эксперимент.)



N3 (теоретич.)

Как видно из таблиц 2 и 3 и рис. 7 нами прове-
на ^{измерение} скорости фотохимической реакции $H_2 + Cl_2$ с
момента зарождения реакции до ее полного прекращения.
Как видно из кривых рис. 7 скорость реакции нарастает
со временем освещения, достигая своего максимума при-
мерно через $3/120 - 4/120$ иногда через $5/120$ сек.
после начала освещения. В дальнейшем скорость реакции
остается постоянной до ^{ее} включения света. С момента вы-
ключения света образование новых цепей прекращается,
но идет развитие уже возникших цепей, при этом ско-
рость реакции быстро спадает и, как видно из наших
кривых скоростей, примерно, через $3/120 - 4/120$ она
практически доходит до нуля. Отсюда среднее время су-
ществования цепи в согласии с результатами Тамура⁴¹⁾
определяется в $1/40 - 1/24$ сек..

Нами был произведен подсчет квантового выхода реакции
 $H_2 + Cl_2$ в условиях наших опытов. Он оказался вели-
чиной порядка 10^3 молекул на квант света. Действитель-
но если принять согласно Семенову, что при давлении
реакционной смеси в 600 мм. $\Delta C \cong 10^{-5}$, то легко за-
ключить из равенства $\frac{1-\alpha}{\Delta C} = 130$, что $1-\alpha = 1,3 \cdot 10^{-8}$
откуда квантовый выход $\varphi = \frac{1}{1-\alpha} = \frac{1}{\beta} = 1,3 \cdot 10^3$.

Сравнительно малый квантовый выход реакции в на-
ших опытах нетрудно об"яснить влиянием кислорода, от
которого нам не удалось в достаточной степени избавиться

ся при очистке хлора, так как мы не имеем жидкого воздуха
для дробной перегонки хлора из твердой фазы⁵³⁾

У. В. В. О. Д. Н.

1. Методом записи Дранер - расширения на двигающейся светочувствительной пленке и расчетом полученных кривых изучена кинетика реакции водорода с хлором при малых интенсивностях освещения для случая когда цепи рвутся преимущественно в объеме.
2. Получено хорошее совпадение экспериментальных результатов с теоретическими формулами Семенова, выведенными для случая когда цепи рвутся исключительно в объеме.
3. Опровергнуто утверждение Ишигава, что в момент времени $t = 0$ фотохимическая реакция водорода с хлором имеет какую либо скорость.
Доказано, что в момент $t = 0$ скорость реакции равна нулю.
4. Определена средняя продолжительность существования цепи в условиях нашего эксперимента.
5. Вычислен квантовый выход реакции в условиях данной работы.

Приношу глубокую благодарность доценту В.И.Кокочавили за руководство данной работой и Заведующему мастерской точной механики химического Института Грузфиннака Академии Наук СССР физико-механику А.К.Александровичу за помощь в конструировании аппаратуры и за монтаж установки.

Г. Стефанов

VI. Цитированная литература.

1. Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. 1855 - 1859
2. Thon, Chlorknallgasreaktion, Fortschritte der Chemie, Physik u. Physik. Chemie, 18, H. 11, 1926.
3. Bodenstein, Z. phys. Ch., 85, 329, 1913.
4. Семенов Ж.Ф.Х. т. I 3. 1930
5. Семенов, Ценные реакции, Гесхимтехивдат, 1934г.
6. Семенов, Z. Physik, 48, 571, 1928.
7. Christiansen u. Kramers, Z. phys. Ch. 104, 451, 1923
8. Семенов, Z. phys. Ch., 13 2, 161, 1929.
9. Бурсиан и Сорокин, Z. phys. Ch., 13 12, 247, 1931.
10. Jost, Z. phys. Ch., 13 3, 95, 1929.
11. Семенов, Z. phys. Ch., 48, 571, 1928
12. Семенов, Z. phys. Ch., 13 11, 464, 1930
13. Nernst, Z. Elektrochem. 24, 335, 1918.
14. Weigert u. Kellerman, Z. phys. Ch. 107, 1, 1923
15. Bodenstein u. Taylor, Z. Elektrochem. 22, 202, 1916
16. Chapman a. Grigg, J. Chem. Soc. London, 3233, 1928
17. Трифонов, Ж.Ф.Х. т. I, 26. 1930
18. Jost u. Schweitzer, Z. phys. Ch. 13 13, 373, 1931.
19. Hertel, Z. phys. Ch., 13 14, 443, 1931.
20. Polanji, Z. Elektroch., 33, 554, 1927.
21. Gieb u. Garteck, Z. phys. Ch., 13 15, 116, 1931.
22. Bodenstein u. Unger, Z. phys. Ch., 13 11, 253, 1930.
23. Bodenstein u. Winter, Sitzb. Preuss. Akad. Wiss., 2, 1936
24. Bodenstein, Lehner u. Wagner, Z. phys. Ch., 13 3, 459, 1929
25. Schumacher u. Steiger, Z. phys. Ch., 13 13, 157, 169, 1931
26. Polanji, Z. phys. Ch., 13 6, 371, 1929
27. Bodenstein u. Schenk, Z. phys. Ch., 13 20, 420, 1933.

28. Kohen u. Jung, Z. phys. Ch. 110, 705, 1924
29. Rollefson, Z. phys. Ch. 120, 205, 1926.
30. Norrish, J. Chem. Soc. London, 127, 2316, 1925
31. Ichikawa, Z. phys. Ch., B 10, 299, 1930.
32. Bodenstein a. Klingelhaefer, J. Am. Chem. Soc. 55, 130, 1933
33. Allmand a. Kraggs, Nature, 130, 927, 1932
34. Kraggs a. Allmand, J. Chem. Soc. London, 1889, 1937.
35. Rollefson a. Potts, J. Am. Chem. Soc. 55, 860, 1933
36. Bernreuther u. Bodenstein, Sitzb. Preus. Acad. VI, 1933.
37. Cremer, Z. phys. Ch., 128, 285, 1927.
38. Kornfeld u. Müller, Z. phys. Ch. 117, 242, 1925
39. Allmand a. Beesley, J. Chem. Soc. 2693, 1930
40. Norrish a. Ritchie, Proc. Roy. Soc. London, A 140, 112, 1933
41. Tamura, Rev. physic. Chem. Japan, 11, 1, 1937
42. Potts a. Rollefson, J. Am. Chem. Soc. 1027, 1935
43. Кокочавили, Z. phys. Ch. B 23, 431, 1933
44. Hertel, Z. phys. Ch., B 15, 325, 1932
45. Burges a. Chapman, J. Chem. Soc. 89, 1399, 1906
46. Griffiths a. Norrish, Trans. Farad. Soc. 27, 451, 1931, Nature, 127
14, 1931.
47. Griffiths a. Norrish, Proc. Roy. Soc. London, A 147, 140, 1934
48. ~~Bodenstein~~
48. Трифонов, Z. phys. Ch., B 6, 118, 1930
49. Rollefson, J. Am. Chem. Soc. 51, 470, 1929
50. Bateman a. Craggs, Trans. Farad. Soc. 27, 445, 1931.
51. Squire a. Allmand, J. Chem. Soc. London, 1869, 1937
52. Taylor a. Elliot, Trans. Farad. Soc. 23, 583, 1927.
53. Петрова Н.Ф.Х. т. I. 262, 1938г.

74

О Г Л А В Л Е Н И Е.

	<u>Стр.</u>
1. В в е д е н и е -	1
2. Теоретические предпосылки	3
3. Литературный обзор	14
4. Экспериментальная часть	
А. Установка и методика работы	38
В. Результаты и их обсуждение	42
5. Выводы	71
6. Цитированная литература -	72