

Н.Н. СЕМЕНОВ

**Избранные труды
в четырех томах**

Том 1

**ЦЕПНЫЕ
РЕАКЦИИ**

Книга 1



МОСКВА НАУКА 2004

УДК 544
ББК 24.5
С30



Издание осуществляется при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 03-03-46027

Серия основана в 1932 г.

Редакторы-составители:

академик *С.М. Алдошин*, академик *М.В. Алфимов*,
член-корр. РАН *В.В. Азатян*, академик *А.А. Берлин*,
доктор биологических наук *Е.Б. Бурлакова*,
доктор химических наук *В.И. Веденеев*,
член-корр. РАН *Г.Б. Манелис*, академик *А.Г. Мержанов*, академик *Ю.Н. Молин*,
академик *В.Е. Фортон*, доктор физико-математических наук *С.М. Фролов*,
доктор физико-математических наук *Ю.В. Фролов*, академик *Ю.Д. Цветков*,
доктор химических наук *Л.Г. Щербаков*

Ответственные редакторы:

академик *А.Е. Шилов*,
доктор химических наук *Г.Б. Сергеев*

Семенов Н.Н. Избранные труды: В 4 т. / Н.Н. Семенов; Отв. ред. А.Е. Шилов;
Ин-т хим. физики им. Н.Н. Семенова. – М.: Наука, 2004. – ISBN 5-02-032961-4
Т. 1. Кн. 1: Цепные реакции. – 2004. – 392 с. – ISBN 5-02-033059-0 (в пер.)

В настоящее издание избранных трудов выдающегося представителя XX в. академика Николая Николаевича Семенова вошла его замечательная книга "Цепные реакции". В этой основополагающей монографии Н.Н. Семенова изложены основы теории разветвленных цепных реакций, обобщен огромный экспериментальный материал по кинетике химических превращений.

Для специалистов в области химической физики, химии и физики, преподавателей, аспирантов, студентов и всех интересующихся проблемами выдающихся научных открытий.

По сети АК

Semenov N.N. Selected works: In 4 vol. / N.N. Semenov; Ed. by A.E. Shilov. –
Moscow: Nauka, 2004. – ISBN 5-02-32961-4

Vol. 1. B. 1: Chain reactions. – 2004. – 392 p. – ISBN 5-02-033059-0 (in cloth.)

In addition of selected works of the outstanding scientist of XX century, academician N.N. Semenov, the current book presents his world-famous production "Chain reactions". In his classic monograph N.N. Semenov presented the theoretical basis of branch chain reactions and summarized a great amount of the experimental data on the kinetics of chemical transformations.

For the specialists in chemical physics, chemistry and physics, including university professors, students and everybody who is interested in the history of remarkable scientific discoveries.

ISBN 5-02-032961-4

ISBN 5-02-033059-0 (кн. 1)

© Издательство "Наука", 2004

© Российская академия наук и издательство
"Наука", серия "Избранные труды" (раз-
работка, оформление), 1932 (год основа-
ния), 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	15
-------------------	----

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОБОСНОВАНИЯ ЦЕПНОЙ ТЕОРИИ

Глава 1. Общая теория	17
§ 1. Пути развития химической кинетики	17
§ 2. Общие статистические обоснования цепной теории	23
§ 3. Связь между энергетикой и кинетикой реакции	29
§ 4. Несколько соображений о ложных равновесиях	30
Литература	34
Глава 2. Теория неразветвляющихся цепей	35
§ 1. Длина цепи	35
§ 2. Обрыв цепей на стенках (по методу Смолуховского)	37
§ 3. Обрыв цепей на стенках (метод диффузионного уравнения)	44
§ 4. Общий случай, когда цепи обрываются и в объеме и на поверхности	49
§ 5. Развитие цепей во времени	52
Литература	54
Глава 3. Теория разветвленных цепей и тепловой взрыв	55
§ 1. Разветвление цепи	55
§ 2. Длина цепи и нестационарный режим реакции	60
§ 3. Зависимость скорости реакции от температуры	62
§ 4. Разветвление цепей при наличии обрыва на стенках (элементарная теория)	63
§ 5. Разветвление цепей при наличии обрыва их на стенках (точная теория)	65
§ 6. Временное течение реакции с разветвляющимися цепями	71
§ 7. Медленно развивающиеся нестационарные цепи (цепи с вырожденными разветвлениями)	83
§ 8. Взаимодействие цепей	88
§ 9. Общие замечания о природе взрыва	92
Литература	99

ЧАСТЬ II

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ ГАЛОИДОВ

Глава 1. Реакции водорода и углеводородов с хлором. Фотохимическая реакция образования HCl	101
§ 1. Цепная характеристика реакции	101
§ 2. Природа начальных центров, промежуточные звенья цепей и условия их обрыва	108
§ 3. Кинетика реакции $H_2 + Cl_2$. Экспериментальные данные и общие соображения	111
§ 4. Кинетика реакции. Теория	113
§ 5. Температурный коэффициент реакции	117

§ 6. Обрыв цепей на стенках	119
§ 7. Действие влаги и период индукции	121
§ 8. Термическая реакция и взрыв $H_2 + Cl_2$	127
§ 9. Хлорирование органических соединений	133
Литература	136
Глава 2. Реакция образования фосгена и углекислого газа, сенсibilизированная хлором	138
§ 1. Экспериментальные законы фотохимической реакции	138
§ 2. Законы термической реакции	141
§ 3. Механизм реакции	142
§ 4. Теория действия стенки	146
§ 5. Фотохимическая реакция окисления CO, сенсibilизированная хлором	148
§ 6. Образование фосгена под действием ионизаторов	148
§ 7. Образование и разложение иодистого этилена	149
Литература	149
Глава 3. Реакция образования HBr из $H_2 + Br_2$	150
§ 1. Экспериментальные законы реакции	150
§ 2. Роль тройных ударов	153
§ 3. Теория реакции, учитывающая тройные удары	154
§ 4. Действие стенок	159
§ 5. Воспламенение смеси $H_2 + Br_2$	161
Литература	162
Глава 4. Реакция оксалатов с галоидами и $HgCl_2$	163
§ 1. Фотохимическая реакция щавелевокислого калия с иодом и бромом	163
§ 2. Реакция Эдера	166
Литература	169

ЧАСТЬ III

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

Глава 1. Окисление фосфора, фосфина и серы	170
§ 1. Экспериментальные данные по окислению фосфора	170
§ 2. Теория нижнего предела	178
§ 3. Теория верхнего предела	179
§ 4. Теория действия примесей на верхний предел	186
§ 5. Стационарная реакция окисления фосфора	190
§ 6. Пределы окисления фосфина	192
§ 7. Фотохимическая реакция окисления фосфина	196
§ 8. Пределы воспламенения паров серы	197
Литература	199
Глава 2. Медленная реакция и воспламенение гремучей смеси	200
§ 1. Область воспламенения	200
§ 2. Искусственное воспламенение	205
§ 3. Воспламенение в пространстве без стенок	210
§ 4. Скорость горения внутри полуострова воспламенения и цепная характеристика этой реакции	210
§ 5. Скорость реакции вне пределов воспламенения	216

§ 6. Фотохимическая реакция образования воды	220
§ 7. Действие различных примесей на скорость реакции и пределы воспламенения гремучей смеси	223
§ 8. Механизм фотохимической и тепловой реакций при высоких давлени- ях (выше p_{\max}) и теория воспламенения	226
§ 9. Теория верхнего и нижнего предела	233
§ 10. Роль числа активных центров и примесей	243
§ 11. Детонация	245
Литература	245
Глава 3. Окисление окиси углерода	247
§ 1. Область воспламенения	247
§ 2. Скорость реакции	250
§ 3. Свечение пламени $\text{CO} + \text{O}_2$	252
§ 4. Механизм реакции	257
Литература	259
Глава 4. Реакция окисления сероуглерода и сероводорода	260
§ 1. Сероуглерод	260
§ 2. Сероокись углерода	263
§ 3. Сероводород	266
Литература	270
Глава 5. Окисление углеводородов и других органических соединений	271
§ 1. Метан	271
§ 2. Этан	280
§ 3. Пропан	290
§ 4. Пентан	292
§ 5. Бензол	295
§ 6. Этилен	296
§ 7. Ацетилен	299
§ 8. Окисление альдегидов	303
§ 9. Теория	310
Литература	324
Глава 6. Окисление раствора сульфита натрия	326
Литература	330

ЧАСТЬ IV

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ

Глава 1. Разложение Cl_2O и ClO_2	332
§ 1. Разложение Cl_2O	332
§ 2. Разложение ClO_2	337
Литература	342
Глава 2. Термическое разложение и взрыв озона	343
§ 1. Разложение чистого озона	343
§ 2. Опытные данные по взрыву озона, сенсibilизированного бро- мом	345
§ 3. Скорость реакции разложения O_3 под действием Br_2	347
§ 4. Скорость реакции при температурах ниже 15°	348
§ 5. Общие теоретические соображения и кинетика реакции разложе- ния O_3 под действием паров брома	349

§ 6. Разложение озона под действием хлора	352
§ 7. Реакция между озоном и HBr	352
Литература	353
Глава 3. Фотохимическое разложение NCl₃ и H₂O₂	354
§ 1. Разложение NCl ₃	354
§ 2. Разложение перекиси водорода	357
Литература	360
Глава 4. Разложение взрывчатых веществ	361
Литература	366
Глава 5. Аномальное поведение некоторых мономолекулярных реакций	367
Литература	371
Глава 6. Полимеризация	372
Литература	375
Заключение	376
Глава 1. Новые кинетические закономерности	376
§ 1. Законы изменения скорости реакции со временем	376
§ 2. Законы действия инертных газов и размеров сосуда на нижний предел воспламеняемости p_1 и скорость реакции при давлениях ниже p_1	378
§ 3. Законы верхнего предела в окислительных реакциях	379
§ 4. Влияние температуры на скорость цепной реакции	380
§ 5. Действие активных примесей и стенок сосуда	380
§ 6. Некоторые общие выводы и перспективы	381
Глава 2. Сводка главнейших экспериментальных обоснований цепной теор- рии	383
Глава 3. Теоретические выводы и перспективы	389