



H. H. CEMEHOB

DA-6489

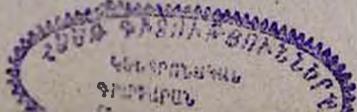
Николай Николаевич Семенов

(К семидесятилетию со дня рождения)

15 апреля 1966 года выдающемуся ученому, создателю всемирно известной теории цепных разветвленных химических реакций и теории горения и взрывов, лауреату Нобелевской премии академику Николаю Николаевичу Семенову исполняется 70 лет.

Теория Н. Н. Семенова оказалась революционной и послужила поворотным пунктом в истории развития науки о динамике химического превращения—кинетики химических реакций.

Примерно 40 лет назад Н. Н. Семенов, уже зарекомендовавший себя талантливый физик-исследователь в области электрических явлений в газах и твердых телах, изучая со своими сотрудниками явления тушения свечения продуктов взаимодействия паров фосфора с кислородом, открыл очень интересное явление. Оказалось, что смесь этих веществ воспламеняется лишь в том случае, когда давление кислорода превышает некоторое критическое значение, зависящее от диаметра сосуда, в котором проводится воспламенение, и от разбавления воспламеняющейся смеси инертным газом. Ниже критического давления смесь практически не реагирует, сколь долго ее ни держать в сосуде. Воспламенение, однако, наступает мгновенно, если давление кислорода не намного выше критического. При непрерывном повышении давления кислорода воспламенение продолжает иметь место вплоть до второго критического давления. Выше этого давления смесь вновь становится инертной, и реагенты практически перестают взаимодействовать друг с другом. Выяснилось, что это явление присуще также процессам воспламенения ряда других газовых смесей, например, смеси кислорода с парами серы, окиси углерода, водорода и др. Открытое Семеновым и его сотрудниками явление пределов было настолько необычным, непонятным и не укладывалось в рамки классических представлений химии, что в первое время вызвало возражения со стороны ряда ученых. Такой крупнейший авторитет в области газовой кинетики, как М. Боденштейн, считал полученные Семеновым с сотрудниками результаты ошибочными. И лишь после того, как опыты были вновь тщательно поставлены и воспроизведены и Н. Н. Семеновым дана блестящая теория, объясняющая все обнаруженные явления, Боденштейн поздравил Н. Н. Семенова с «замечательными и высокоинтересными результатами». В письме к Н. Н. Семенову он писал: «Ваши результаты с горением фосфора и серы по отношению к классической кинетике революционны». Для объяснения нижнего предела самовоспламенения горючих смесей и их изумительных свойств Н. Н. Семенов ввел в науку о химических превращениях представление о разветвленных химических реакциях и создал стройную математическую



теорию таких процессов. Согласно этой теории горение газовых смесей происходит по цепному механизму с участием атомов и свободных радикалов, названных им активными частицами, носителями цепей. Реакция такой активной частицы с исходными веществами протекает гораздо легче, чем реакции молекул исходных реагентов друг с другом. В результате образуется продукт реакции и новая активная частица. Последняя вновь вступает в реакцию с исходными веществами, образуя продукт и новую активную частицу и т. д.. Так возникает неразветвленная цепная реакция. Воспламенение связано с разветвлением цепи, т. е. с возникновением в одном или нескольких звеньях развивающейся цепи нескольких активных центров (вместо одного). В этом случае благодаря образованию новых цепей происходит прогрессивное, лавинообразное нарастание числа активных центров в системе, приводящее к ее воспламенению. Нижний предел воспламенения в этих системах связан с гибелью активных центров на стенках реакционного сосуда и является результатом равенства скоростей разветвления и гибели цепи. Понижение предела воспламенения с увеличением диаметра реакционного сосуда связано с удлинением среднего пути активной частицы до стенок реакционного сосуда, где она погибает. В результате этого повышается вероятность вступления ее в новые реакции разветвления, прежде чем она успеет погибнуть на стенке, рекомбинируясь с другим активным центром, адсорбированным на поверхности. Разбавление реагирующей смеси инертным газом эквивалентно увеличению диаметра реактора, поскольку инертный газ препятствует диффузии атомов и радикалов к стенкам. Так просто и вместе с тем изящно Н. Н. Семеновым было истолковано явление нижнего предела воспламенения и поразительные его свойства. Позднее, при более подробном изучении нижнего предела были открыты новые свойства, в частности, очень большая чувствительность предела к состоянию поверхности и материалу реакционного сосуда, а также резкое повышение давления нижнего предела под влиянием очень тонких стержней. Для объяснения этих явлений в литературу было введено понятие о вероятности ε гибели активных центров на поверхности стенок реакционного сосуда. В 1943 году Н. Н. Семеновым была дана математическая теория гибели активных центров на стенках реакционного сосуда в так называемых диффузионной и кинетической областях, а также теория действия тонких стержней, вводимых в реакционное пространство. Пользуясь теорией Н. Н. Семенова, его ученикам удалось определить коэффициенты рекомбинации ε атомарного водорода и кислорода на ряде поверхностей, а также осуществить управление воспламенением газовых смесей при помощи тонких стержней. В этом случае управление химическим процессом подобно управлению цепных ядерных процессов с помощью стержней из кадмия или бористой стали. Аналогия между этими процессами не случайная, если учесть, что цепной распад атомных ядер под действием нейтронов осуществляется по тем же закономерностям, которые были даны Н. Н. Семеновым для цепных разветвленных химических процессов.

В 1929 году Хиншельвуд и Томпсон открыли второй предел самовоспламенения для реакции водорода с кислородом. Для объяснения второго предела воспламенения, который оказался присущим кроме смесей паров фосфора с кислородом и водорода с кислородом многим другим газовым смесям, Н. Н. Семенов и Хиншельвуд ввели представление об срыве цепей в объеме при тройных соударениях. Вероятность такого сбыва с увеличением давления становится больше. Второй предел является результатом равенства скоростей разветвления и объемной гибели активных центров.

Теория пределов Н. Н. Семенова послужила могучим толчком к постановке новых широких исследований как у нас в Союзе, так и за границей. В результате интенсивных поисков новых примеров уже в 30-х годах стало очевидным, что по цепному неразветвленному и разветвленному механизмам протекает очень много процессов, например, такие, как окисление, крекинг, полимеризация и галоидирование. В 1934 году обширный экспериментальный материал, полученный исследователями во всех странах, был подытожен Н. Н. Семеновым и обобщен в его классической монографии «Цепные реакции», ставшей настольной книгой химиков и физико-химиков всего мира. В 1941 году за эту монографию Н. Н. Семенов был удостоен Государственной премии СССР.

Начиная с 1931 года, со времени создания по инициативе Н. Н. Семенова Института химической физики, бессменным руководителем которого он является по настоящее время, в институте под его руководством ставятся глубокие исследования, посвященные механизму химических реакций и элементарных актов, поскольку стало очевидным, что ключом к управлению химическими процессами является знание их детального механизма. Подробно изучены механизмы горения водорода и окиси углерода. В полном согласии с теорией Н. Н. Семенова в Институте химической физики АН СССР при помощи оптической и радиоспектроскопии показано, что цепи в этих системах развиваются при помощи атомов водорода, кислорода и свободного гидроксильного радикала. Теория Н. Н. Семенова предсказывала, а опыты полностью подтвердили образование огромных концентраций свободных атомов и радикалов в разреженных пламенах горючих смесей над их нижними пределами воспламенения. Применяв теорию пределов воспламенения Н. Н. Семенова, в Институте химической физики АН СССР в последние годы были разработаны новые методы определения констант скоростей элементарных реакций. А недавно было установлено, что большой класс реакций газофазного фторирования также протекает по цепному разветвленному механизму.

В понимании и количественном использовании ряда новых явлений решающую роль сыграла разработанная в 1934 году Н. Н. Семеновым теория взаимодействия цепей. Эта теория позволила объяснить повышение верхнего предела и смещение полуострова воспламенения в области более низких температур под действием света или искусственно вводимых в реагирующую систему активных частиц, а также явления распро-

странения холодных пламен при температурах, значительно ниже температуры самовоспламенения горючих смесей. В основу теории положительного взаимодействия цепей Н. Н. Семеновым была положена гипотеза о возможности образования дополнительного разветвления за счет взаимодействия активного центра носителя цепи с промежуточными малоактивными соединениями.

При широком изучении распространенности цепных реакций в 1930—1935 гг. было показано, что многие реакции окисления углеводов протекают гомогенно с автоускорением, которое подчиняется обычному для цепных разветвленных процессов закону. Однако, в отличие от обычных цепных реакций, развитие которых длится секунды или ее доли, автоускорение в этих системах происходит значительно медленнее. Время реакции затягивается на долгие минуты, а иногда, на многие часы. В 1931 году Н. Н. Семенов подобные реакции назвал цепными реакциями с «вырожденными разветвлениями» и создал их теорию, в основу которой была положена гипотеза о возможности разветвления цепей на промежуточных молекулярных продуктах, возникающих в ходе развития неразветвленной цепной реакции. Эта теория очень быстро получила полное признание специалистов во всем мире. Она сыграла огромную роль в исследованиях кинетики и механизма реакций окисления углеводов, а также в деле получения ценных кислородсодержащих продуктов тяжелого органического синтеза методами прямого неполного окисления. В полном согласии с предсказаниями теории в реакциях, протекающих по цепному вырожденно-разветвленному механизму, были также обнаружены критические явления нижнего предела как по давлению, так и по диаметру реакционного сосуда.

В 1955—1958 гг. Н. Н. Семеновым и его учениками теория цепных вырожденно-разветвленных процессов была количественно применена к реакции окисления метана.

В рассмотренных выше цепных разветвленных процессах, как мы видели, воспламенение (взрыв) является следствием лавинообразного нарастания числа атомов и радикалов (цепное воспламенение). Такие процессы при низких давлениях протекают практически при температуре, близкой к температуре стенок реакционного сосуда. В этих случаях разогрев смеси является следствием цепного автоускорения. Существуют, однако, случаи, когда причиной взрыва является сама теплота экзотермической реакции. Понятие о двух типах воспламенения—цепного и теплового—введено в науку Н. Н. Семеновым. Известен ряд случаев, когда под нижним пределом протекает медленная реакция, скорость которой заметно возрастает с увеличением давления реагирующей смеси. Если в таких системах теплота реакции не успевает отводиться через стенки, то смесь разогревается, что, в свою очередь, приводит в соответствии с законом Аррениуса к резкому повышению скорости реакции. Следствием этого оказывается еще большее повышение температуры и т. д., пока не наступает взрыв смеси. В отличие от рассмотренного ранее цепного воспламенения, такое воспламенение получило название тепло-

зации радикальных реакций по их тепловым эффектам. Выдвинуто теория теплового взрыва, которая затем была развита в трудах его учеников. Подобно теории цепных разветвленных процессов, тепловая теория горения и взрывов быстро получила всеобщее признание и прочно вошла в золотой фонд науки.

Крупнейшим событием в жизни химиков и физико-химиков явился выпуск в свет двух изданий (1954 и 1958) монографии Н. Н. Семенова «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности». Расширенная и обновленная книга 1958 года была переведена на многие языки и стала достоянием химиков-кинетиков всего мира. В монографии количественно рассмотрены детальные механизмы значительного числа конкретных химических реакций. Подробно рассмотрена возможность конкуренции радикальных и цепных реакций с молекулярными. Предложено важное правило, позволяющее оценивать энергии активации радикальных реакций по их тепловым эффектам. Выдвинуто теоретическое представление о возможности образования радикалов при реакции двух молекул $AB+CD \rightarrow A+BC+D$, получившее в последнее время экспериментальное подтверждение.

Высшим признанием научных заслуг Н. Н. Семенова в мировом масштабе явилось присуждение в 1956 г. Н. Н. Семенову Нобелевской премии, избрание его почетным доктором крупных университетов многих стран и членом 8 иностранных академий наук. Под руководством Н. Н. Семенова выросла плеяда крупных ученых, среди которых много академиков и членов-корреспондентов Академии наук СССР и союзных республик, а также большое количество докторов наук. Школа академика Н. Н. Семенова хорошо известна как в СССР, так и за его пределами.

Наряду с плодотворной научной и педагогической деятельностью Н. Н. Семенов постоянно занимается научно-организационной и общественной деятельностью. Вместе со своим учителем, выдающимся ученым-физиком академиком А. Ф. Иоффе он принимал активное участие в создании Физико-технического института в Ленинграде и ряда физико-технических институтов в разных городах нашей страны. Детищем Н. Н. Семенова является Институт химической физики АН СССР, в котором наряду со «старыми» направлениями, связанными с дальнейшим развитием теории цепных реакций, процессов горения и взрывов, появилось много новых—в области полимеризации, радиационной и биологической химии и многие другие. Недавно при активном участии Н. Н. Семенова в Академии наук Армянской ССР создана Лаборатория химической физики. Мы надеемся, что при помощи Н. Н. Семенова и Института химической физики АН СССР эта лаборатория сумеет в скором времени превратиться в Институт химической физики АН Арм ССР и станет достойным носителем и воплостителем плодотворных идей Н. Н. Семенова.

Большой талант, огромная работоспособность, требовательность к себе, поразительная доброжелательность, отзывчивость, простота и скромность—вот отличительные черты Николая Николаевича Семенова.

В день 70-летия Отделение химических наук и Лаборатория химической физики АН АрмССР, кафедра физической химии и Проблемная лаборатория кинетики полимеризационных процессов Ереванского государственного университета, редакция Армянского химического журнала от души желают ему крепкого здоровья, сохранения на всю жизнь присущей ему бодрости и живости и новых больших успехов на благо нашей великой Отчизны.