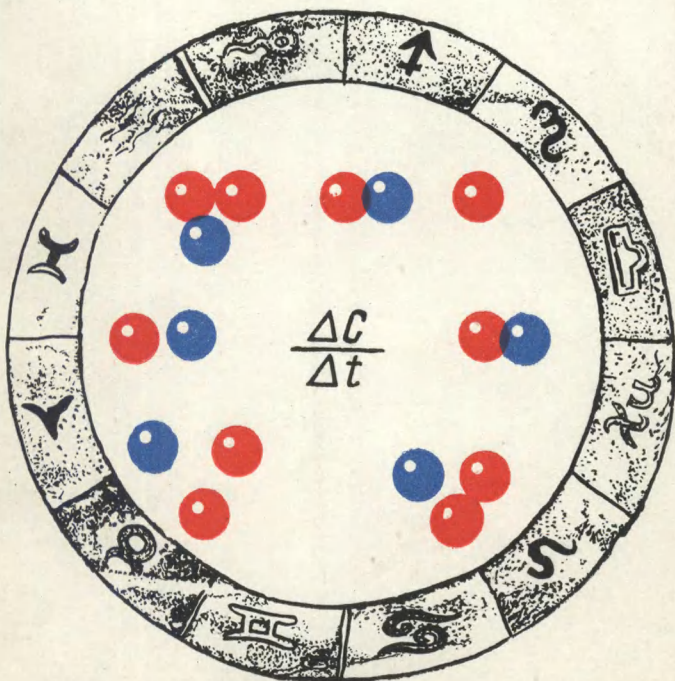


# МИР знаний

Л.А.НИКОЛАЕВ Г.Н.ФАДЕЕВ

## Молекула, скорость, реакция



МИР ЗНАНИЙ

---

Л. А. НИКОЛАЕВ, Г. Н. ФАДЕЕВ

# Молекула, скорость, реакция

ПОСОБИЕ ДЛЯ УЧАЩИХСЯ

---

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1975

- Н63     **Николаев Л. А. и Фадеев Г. Н.**  
Молекула, скорость, реакция. Пособие для учащихся. М., «Просвещение», 1975.  
175 с. с ил. (Мир знаний).

Успехи современной химии и вопросы химического производства, а также достижения в области смежных наук — биологии, медицины, химии космоса — не могут быть поняты и усвоены без знания химической кинетики.

В пособии доступно и на современном научном уровне излагается материал о скорости реакции, описываются законы, которым подчиняются химические процессы, сообщаются результаты современных достижений в этой области.

Книга предназначена для учащихся, интересующихся химией. Она может быть использована при подготовке к факультативным занятиям.

Н  $\frac{60601-590}{103(03)-75}$  213-75

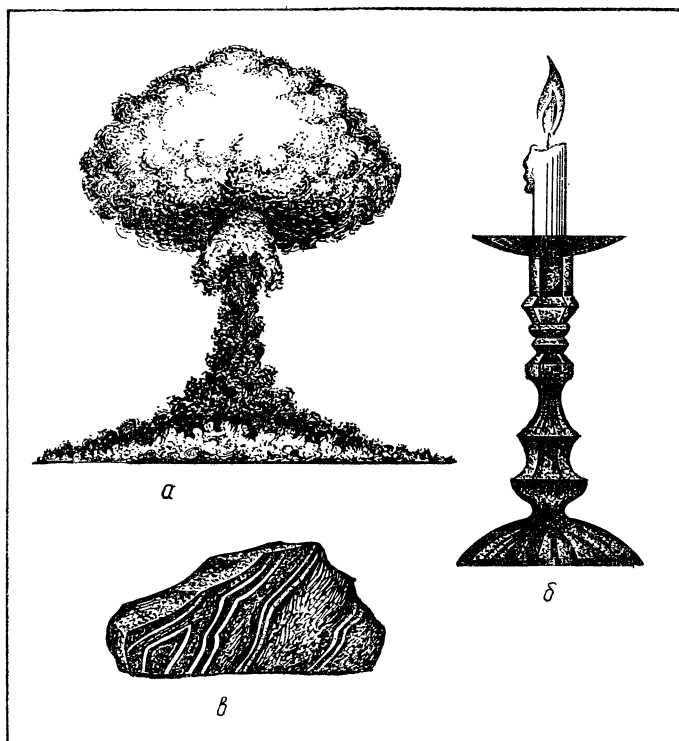
540

© Издательство «Просвещение», 1975 г.

## ВВЕДЕНИЕ

**Н**аука о скоростях и механизмах химических реакций называется химической кинетикой и представляет собой обширную ветвь физической химии. Способность к превращениям, в результате которых вещество изменяет свои основные свойства, характеризует его химическую активность. Между химической активностью вещества, строением его молекул и скоростью, с которой вещество вступает в реакцию, существует глубокая связь. Изменяя условия, в которых находятся реагирующие молекулы, можно увеличивать или уменьшать скорость химического процесса. В природе и в лабораторных условиях протекают и медленные и быстрые реакции. Ржавление железа, образование минералов в земной коре, затвердевание цемента, окисление каучука представляют примеры процессов, протекающих медленно; взрыв пороха, ядерная реакция в атомном реакторе, вспышка паров бензина в цилиндре двигателя внутреннего сгорания совершаются очень быстро (рис. 1). Отношение скоростей самой быстрой реакции к самой медленной (из числа изученных) составляет огромную величину — около  $10^{40}$ . Практическое использование реакции в производственных целях требует знания тех законов кинетики, которые позволяют сознательно управлять химическим превращением.

Проектирование и организация любого нового производства начинается с изучения кинетических характе-



*Рис. 1.* Сравнение скоростей реакций. Цепная ядерная реакция в уране развивается за миллионную долю секунды (а). Вещества свечи сгорают за несколько минут (б). Красивый рисунок минерала агата (в) — результат химических реакций, совершившихся в течение тысячелетий.

ристик реакций, которые должны протекать в реакторах будущего цеха или завода. Наблюдение за скоростью реакции, процентом выхода продукта, исследование равновесных состояний составляет предмет постоянных забот химиков-технологов и инженеров химических предприятий, потому что правильный режим часто определяет и рентабельность производства.

Существует два метода исследования кинетики реакций, причем наиболее ценные результаты получаются, когда удастся эти методы объединить. Первый состоит

в изучении изменений концентраций реагирующих веществ в процессе реакции, выделения и исследовании промежуточных продуктов, определении констант скорости и равновесия и т. д. Характерной чертой метода является использование величин, относящихся к большим (макроскопическим) количествам вещества — многим миллиардам молекул или атомов. Второй метод, получивший развитие сравнительно недавно, основан на исследовании изменения состояния реагирующих частиц во время реакции, причем рассматриваются не макроскопические их количества, а только одна, две или три частицы, непосредственно принимающие участие в химическом превращении.

Первый метод называется формально-кинетическим, второй — методом исследования элементарного акта, или элементарного механизма, реакции. Успехи в изучении строения атома и молекулы позволили сделать и второй метод весьма плодотворным, а в сочетании с первым он дает практически полную картину, когда одни соединения превращаются в другие. К сожалению, еще довольно мало реакций изучено с этих позиций и о большинстве процессов мы еще не имеем точных сведений, касающихся их механизма, но работы в этом направлении ведутся очень интенсивно.

В настоящее время первый шаг в познании той или иной реакции состоит в ответе на вопрос, возможна ли вообще данная реакция в определенных условиях. Ответ получают на основании термодинамического исследования процесса<sup>1</sup>. Предположим, что все реакции, которые описаны в этой книге, принципиально возможны; обратим внимание только на их скорости и механизмы. Второй шаг заключается в изучении зависимости скорости реакции от концентрации веществ и температуры. Если исследователь предполагает, что реакция протекает через определенные стадии, он должен выделить соответствующие промежуточные соединения и таким образом доказать верность своих предположений.

Одно только измерение скорости процесса еще не дает возможности сделать выбор между различными

---

<sup>1</sup> Термодинамика химических реакций полно изложена в книге М. Х. Карапетьянца «Введение в теорию химических процессов», и мы не будем рассматривать эти вопросы.

путями превращения исходных веществ в конечные. В изучении промежуточных стадий большую помощь химикам оказывают физические методы (особенно спектроскопические), а также специальные аналитические приемы исследования, разработанные в последние годы. Третий шаг — это раскрытие тонкого механизма реакции, т. е. описание того, что происходит с молекулами и атомами в процессе реакции. Этот шаг труден и связан с использованием теоретических и экспериментальных данных о строении молекул всех соединений, участвующих в реакции.

Опыт показал, что реакционная способность данной частицы зависит не только от ее химической природы, но и от свойств ее окружения, от того «коллектива» частиц, в котором она находится. Наименьшее влияние на свойства частицы оказывает газовая среда. Молекулы в газе движутся хаотически, и при небольших давлениях их взаимное влияние выражено слабо. В жидкостях картина иная: расстояния между молекулами жидкости гораздо меньше, чем между молекулами газа, и взаимодействие частиц выражено вполне отчетливо. В твердых телах не только химическая природа частиц, окружающих данную, но и геометрическое положение ее играет существенную роль. Частицы, находящиеся на гранях, ребрах и вершинах кристалла, проявляют различную химическую активность.

Кроме учета взаимного влияния молекул, приходится принимать во внимание взаимодействие атомов и атомных групп внутри реагирующей молекулы. С точки зрения химика важно, имея формулу соединения, уметь предсказывать направления различных реакций, в которые способна вступить данная молекула, и хотя бы приблизительно оценивать ее реакционную способность во всех этих процессах. Особенно большой интерес эта проблема представляет для ученых, исследующих биологическую роль органических соединений, и специалистов, занятых синтезом полимеров, красителей, лекарственных веществ, молекулы которых состоят из многих атомов и характеризуются сложным строением. В настоящее время изучение структур продвинулось настолько, что стало возможным указывать особенно активные точки («узлы») молекулы и предвидеть в общих чертах направления типичных для нее реакций.

Все эти сведения расширяют наши представления о сущности химического процесса и позволяют, не ограничиваясь только формально-кинетическим описанием, проникать в тонкие детали механизма превращения одних молекул в другие. Знание механизма реакции открывает путь к рациональной организации химических производств, к получению эффективных лекарственных веществ, к созданию новых материалов, обеспечивающих прогресс в важнейших областях современной техники.

В Советском Союзе создано немало научных центров, специализирующихся в исследованиях по вопросам химической кинетики. Центральные направления химической кинетики были намечены и развиты в работах крупнейших ученых нашей страны: А. А. Баландина, А. Н. Баха, В. В. Воеводского, Е. Н. Еремина, Н. И. Кобозева, В. Н. Кондратьева, Н. А. Меншуткина, Н. Н. Семенова, А. Н. Теренина, К. В. Топчиевой, А. В. Фроста, Н. А. Шилова, А. Е. Шилова, Е. И. Шпитальского, Н. М. Эмануэля, К. Б. Яцимирского и многих других руководителей научных школ и коллективов.



## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

### СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

**С**лово «скорость» чаще всего связывается с представлением о механическом перемещении. Автомобиль движется со скоростью  $100 \text{ км/ч}$ , воздушный лайнер ТУ-154 —  $1000 \text{ км/ч}$ , а электроны, несущиеся по проводам электросети, могут совершить за секунду около десятка путешествий вокруг Земли. Скорость механического движения характеризуется не просто расстоянием, а отрезком пути, пройденным за некоторый промежуток времени. Расстояние — некоторая физическая величина, которую мы рассматриваем в связи с движением в пространстве. Существует множество других величин, не менее важных, чем длина отрезка; их изменения с течением времени тоже связаны с понятием скорости.

Говорят: «Как быстро возник на этом месте дом», или «Как медленно наполняется ванна», или «Батарейка карманного фонарика уже разрядилась» и т. п. И хотя в первом случае речь идет о приросте объема (и массы) строительных материалов, во втором — об изменении массы воды в ванне, а в третьем — о количестве энергии, отданной источником тока, во всех этих примерах мы говорим о скорости. «Быстро» или «медленно» означает приблизительное указание на количественное изменение той или иной величины за единицу времени.

В химии важнейшей величиной является масса реагирующих веществ, и поэтому скорость химической реак-

ции определяется изменением вещества за единицу времени. Правда, в таком определении есть один существенный недостаток: неясно, о какой массе идет речь. Если взять два стакана с соляной кислотой и порознь вылить их содержимое в два стакана с раствором нитрата серебра, то произойдет образование хлорида серебра, выделяющегося в виде белого осадка. Возьмем теперь по два стакана тех же растворов и все четыре смешаем в одном сосуде; процесс, который раньше проходил в двух разных стаканах, произойдет в одном общем объеме. Понятно, что скорость реакции останется прежней, хотя общее количество веществ увеличится. Следовательно, желая указать меру скорости, необходимо условиться относительно того объема, в котором находилось вещество, и измерять количество вещества в единице объема раствора (рис. 2), т. е. определять изменение концентрации. Скорость реакции измеряется изменением количества вещества в единице объема за единицу времени, т. е. изменением концентрации за единицу времени.

Обратите внимание на различие между массой и концентрацией. Когда речь идет о массе, всегда можно сказать, что масса данного сложного тела (или, как часто

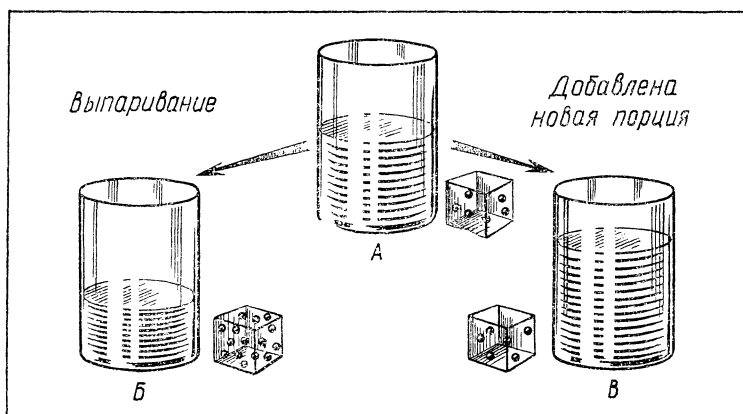
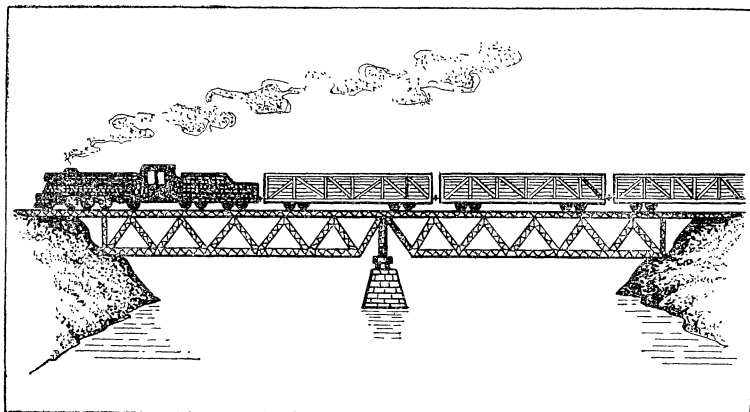


Рис. 2. К понятию концентрации. Раствор *Б* получен из раствора *А* выпариванием: концентрация нелетучего вещества в растворе вследствие этого увеличилась. Раствор *В* получен добавлением к раствору *Б* новой порции такого же раствора: увеличилась общая масса, но концентрация осталась неизменной.

говорят, сложной системы) равна сумме масс составляющих тел. Так, масса поезда равна сумме масс локомотива и вагонов, масса мешка с зерном есть сумма масс мешка и зерен и т. д. Но если имеют дело с концентрациями, то суммирование уже недопустимо. Нельзя сказать, например, что концентрация кислоты в большой бутылки равна сумме концентраций в каждом литре раствора, содержащегося в этой бутылки. Концентрация одна для всей бутылки в целом. Величины, которые в сложной системе равны сумме соответствующих величин ее составных частей, называются факторами емкости (масса, объем, энергия, путь и т. д.); величины, которые этим свойством не обладают, носят название факторов интенсивности (рис. 3). Концентрация как раз и является фактором интенсивности. Другим хорошо известным фактором интенсивности будет температура.

Скорость реакции — важнейший критерий пригодности ее для использования в промышленности и технике. Ведь химических реакций миллионы, и для того, чтобы найти именно ту, которая отвечает поставленной цели, надо уметь выбирать. Какой реакцией следует воспользоваться для получения кислот, солей, мыла, лекарственных веществ, полимеров? Какой процесс пригоден



*Рис. 3.* Масса поезда равна сумме масс вагонов и локомотива — фактор емкости. Скорость движения одинакова у всех вагонов — фактор интенсивности.

в качестве источника энергии для питания паросиловых установок, а какой более удобен для работы реактивного двигателя? Чтобы ответить на эти вопросы, надо прежде всего знать, с какой скоростью протекает данная реакция или в каких пределах можно изменять ее скорость.

Например, уголь при сгорании выделяет довольно много энергии. Почему бы не применить эту реакцию для движения реактивного самолета? Скорость окисления угля, однако, оказывается недостаточной, и самолет «на угле» не смог бы развить надлежащей мощности — для реактивного двигателя требуется специальное горючее, сгорающее с очень большой скоростью. Но если бы, например, реакция получения мыла из жиров и щелочей протекала со скоростью взрыва, едва ли можно было бы организовать производство мыла на такой основе. Поэтому точное определение скорости реакции и изучение способов, позволяющих варьировать ее в широких пределах, интересует не только химиков, но и специалистов, работающих в областях, казалось бы, далеких от химии.

Скорость реакции можно определить, измеряя концентрацию одного из веществ, участвующих в химическом процессе в различные моменты времени, отделенные друг от друга известными интервалами.

Условились изменение концентрации выражать разностью ее значений: из величины, соответствующей более позднему моменту времени, вычитают величину, отвечающую раннему моменту. Это значит, что если в момент времени  $t_1$  концентрация равна  $c_1$ , а в  $t_2$  —  $c_2$ , то изменение концентрации будет равно  $c_2 - c_1$  (сокращенно  $\Delta c$ ), а интервал времени  $t_2 - t_1$  (сокращенно  $\Delta t$ ). Средняя скорость реакции, следовательно, будет выражаться частным:

$$\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Единицы измерения скорости реакции будут зависеть от выбора единиц концентрации и времени. Допустим, что в колбе объемом 3 л за 30 мин получено 500 г вещества. Рассчитаем скорость процесса, если известно, что 1 моль вещества равен 50 г.

Концентрация может быть выражена в г/л, в кг/л, а если известна масса 1 моль, то в моль/л. Единицей

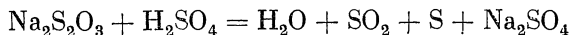
времени служат час, минута или секунда. Ответ в этих случаях будет следующим:

$$\begin{aligned}\frac{500}{3 \cdot 30} &\approx 5,55 \left( \frac{\text{г}}{\text{л} \cdot \text{мин}} \right); \quad \frac{0,5}{3 \cdot 0,5} \approx 3,33 \frac{\text{кг}}{\text{л} \cdot \text{ч}}; \quad \frac{10}{3 \cdot 30} = \\ &= 0,11 \left( \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}} \right); \\ \frac{10}{3 \cdot 1800} &= 0,00185 = 1,85 \cdot 10^{-3} \left( \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}} \right)\end{aligned}$$

Чем меньше интервал времени, тем точнее дробь  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$  представляет скорость; если разность  $\Delta t$  приближается к нулю, то отношение  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$  приближается к определенному пределу, который называется истинной скоростью в данный момент. Математики называют этот предел ( $\lim$ ) производной концентрации по времени и обозначают его символом  $\frac{dc}{dt}$ :

$$v = \lim \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) = \frac{dc}{dt} \text{ при } \Delta t \rightarrow 0$$

Принципиально все равно, за каким из участников реакции следят во время процесса, измеряя его концентрацию в известные моменты. Практически часто выбирают то вещество, которое обладает какими-либо резко выраженными свойствами, например ярко окрашено или выделяется в газообразной форме, что дает возможность легко измерить его объем, а следовательно, и количество. Например, за реакцией между тиосульфатом натрия и серной кислотой:



можно следить, отмечая момент выделения серы в коллоидном состоянии. Раствор при этом приобретает голубоватый оттенок. Если выбрано одно из исходных веществ, то его концентрация убывает с течением времени, и поэтому разность  $(c_2 - c_1)$  получится отрицательной, а чтобы скорость всегда имела положительный знак, в этом случае перед отношением  $\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$  (или перед  $\frac{dc}{dt}$ ) ставят знак «минус».

Если же скорость определяют по изменению концентрации получающегося вещества, то разность  $(c_2 - c_1)$  будет больше нуля и отношение  $\frac{(c_2 - c_1)}{t_2 - t_1}$  будет положительным.

В простейшем случае, например, для реакции  $A \rightarrow B$ :

$$-\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

или

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt}$$

Определив понятие скорости и связав его с изменением концентрации, мы еще не получили средства, которое позволило бы рассчитывать скорость реакции взаимодействия двух и более веществ по данным концентрациям. Опыт показывает, что скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ.

Закон, выражающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, обычно называемый законом действующих масс, был установлен в результате длительных наблюдений и исследований, продолжавшихся более половины столетия.

## ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

По-видимому, впервые влияние масс на скорость реакции было отмечено в работах французского ученого К. Бертолле. В 1799 г. в Египетском институте в Каире К. Бертолле прочитал доклад «Исследование законов сродства», в котором указал, что в «химическом действии тел» существенную роль играют не только сродство, но и массы реагирующих веществ. Смысл закона действующих масс был постепенно раскрыт в исследованиях М. Берто, Н. Н. Бекетова, К. Гульдберга и П. Вааге, связавших скорость с концентрациями веществ, т. е. массами, отнесенными к единице объема.

В настоящее время этот закон обычно формулируют в следующей форме: скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Физический смысл этого закона может быть пояснен. Предположим, что реакция заключается во взаимодейст-

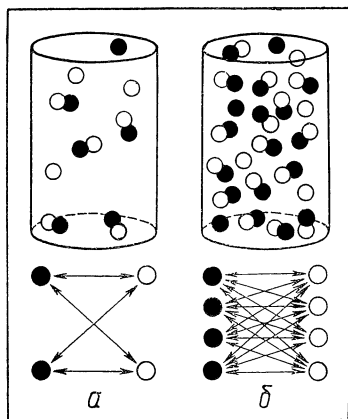
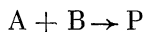


Рис. 4. Вероятность столкновения молекул возрастает пропорционально произведению концентраций.

вии молекул А и В, превращающихся в конечные продукты, которые обозначим буквой Р:



Чтобы частицы А и В вступили во взаимодействие, они должны столкнуться, т. е. оказаться в непосредственной близости друг от друга. Допустим, что вероятность попадания молекулы А в данный объем равна  $W_A$ , а молекулы В соответственно  $W_B$ . Вероятность<sup>1</sup> одновременного попадания А и В в этот объем равна произведению вероятностей:

$$W_{AB} = W_A \cdot W_B$$

Отсюда вытекает, что число столкновений между частицами А и В в любом заданном объеме пропорционально произведению вероятностей попадания этих частиц в рассматриваемый объем.

Примем во внимание, что вероятность попадания той или иной молекулы в рассматриваемый объем пропорциональна концентрации ( $W_A \sim C_A$ ;  $W_B \sim C_B$ ), а скорость реакции пропорциональна числу столкновений между молекулами (рис. 4). Отсюда следует, что скорость реакции должна быть пропорциональна произведению концентраций молекул.

Если бы каждое столкновение молекул А и В вело при данной температуре к образованию конечных продуктов, то скорость просто равнялась бы произведению их концентраций. В действительности не все столкновения ведут к превращению, поэтому необходимо ввести коэффициент пропорциональности  $k$ :

$$v = k c_A \cdot c_B$$

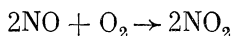
<sup>1</sup> Подобно тому как вероятность появления цифры при бросании монеты равна  $1/2$ , а вероятность одновременного появления цифры сразу у двух монет соответственно равна:

$$1/2 \cdot 1/2 = 1/4 = 0,25.$$

В том случае, когда в элементарном акте реакции участвуют сразу две молекулы одного вида, вероятность их столкновения пропорциональна квадрату концентрации:

$$c_A \cdot c_A = c_A^2$$

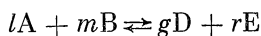
Например, для реакции:



выражение для скорости по закону действия масс должно быть записано так:

$$v = kc_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

В общем же случае для взаимодействия



скорость прямой реакции выразится следующим образом:

$$v_1 = k_1 c_A^l \cdot c_B^m,$$

а для обратной реакции:

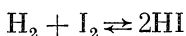
$$v_2 = k_2 c_D^g \cdot c_E^r$$

Более общее выражение закона действия масс: скорость химической реакции между веществами пропорциональна произведению их концентраций, возведенных в степени, выражаемые обычно небольшими числами.

Большинство реакций протекает через ряд последовательных стадий. В простейших случаях, когда взаимодействие идет точно так, как записано в уравнении реакции, то показатели степени в выражении закона действия масс представляют собой стехиометрические коэффициенты. Например, в реакции иода с водородом элементарный акт состоит именно в столкновении одной молекулы водорода с одной молекулой иода и общее уравнение правильно изображает элементарный акт. Поэтому показатели степени равны единице и скорость реакции выражается уравнением:

$$v_1 = k_1 c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}$$

Рассмотрим обратную реакцию — разложение иодоводорода:



Молекулы иодоводорода сталкиваются друг с другом, и часть столкновений ведет к реакции. В этой реакции

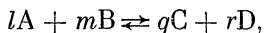


стехиометрический коэффициент равен 2, а скорость выразится уравнением:

$$v_2 = k_2 c_{\text{HI}}^2$$

В тех случаях (а их большинство), когда уравнение не отражает действительного хода реакции (является только балансовым, изображая начальное и конечное состояния веществ, но не промежуточные стадии), показатели степени уже не равны стехиометрическим коэффициентам. Показатели имеют формальное значение и не указывают на особенности фактического течения реакции. Если концентрации компонентов реакции равны единице, то  $v = k$ . Следовательно, коэффициент  $k$  численно равен той скорости, которая получается при концентрациях реагирующих веществ, равных единице ( $k$  называется константой скорости). Желая выяснить влияние природы веществ на скорость химических процессов, надо сравнивать не скорости вообще, а именно константы скоростей исследуемых реакций.

Итак, в любой момент для скорости реакции можно записать ее зависимость от концентраций реагирующих веществ. В первоначальный момент скорость прямой реакции наибольшая, так как исходные вещества только начинают расходоваться. По мере протекания процесса эти вещества убывают и скорость уменьшается. Напротив, скорость обратной реакции возрастает по мере образования конечных продуктов. Следовательно, через некоторое время наступает такой момент, когда скорости прямой  $v_1$  и обратной реакций  $v_2$  становятся одинаковыми:  $v_1 = v_2$ . В этом состоянии количество молекул продуктов реакции, образовавшихся за какой-то момент времени, такое же, как и количество молекул, превратившихся за это же время обратно в исходные вещества. Подобное состояние называется химическим равновесием. Оно динамическое и может быть смещено в сторону усиления прямого или обратного процесса:



где  $l$ ,  $m$ ,  $q$ ,  $r$  — стехиометрические коэффициенты. Воспользовавшись тем, что в состоянии равновесия  $v_1$  равно  $v_2$ , запишем:

$$v_1 = k_1 c_A^l \cdot c_B^m; \quad v_2 = k_2 c_C^q \cdot c_D^r$$

или:

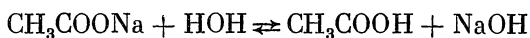
$$k_1 c_A^l c_B^m = k_2 c_C^g c_D^r, \quad \frac{k_1}{k_2} = K_p = \frac{c_C^g c_D^r}{c_A^l c_B^m},$$

где  $K_p$  — константа равновесия данной реакции, зависящая только от температуры. В числителе записывают концентрации продуктов реакции, а в знаменателе — концентрации исходных веществ. Очевидно, что можно записать и наоборот; тогда величина  $K_p$  изменится. Условились выражение для  $K_p$  записывать так, чтобы продуктами были соединения, появляющиеся в результате самопроизвольного протекания реакции с выделением энергии (в этом случае обратный процесс всегда требует затраты энергии).

Константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций (в общем виде):

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C^g \cdot c_D^r}{c_A^l \cdot c_B^m}$$

В том случае, когда в реакцию вступают вещества, концентрации которых настолько велики, что за время реакции остаются практически неизменными, выражение для константы равновесия упрощается. Например, в процессе гидролиза ацетата натрия участвует вода:



Константа равновесия (концентрацию обозначили прямыми скобками) для этого процесса должна быть записана так:

$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NaOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}][\text{H}_2\text{O}]}$$

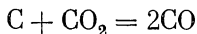
Однако изменение концентрации воды настолько незначительно, что ее можно считать постоянной:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$$

Перенесем эту постоянную величину в левую часть и произведение  $K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  обозначим  $K_p^1$ . Тогда константа равновесия будет:

$$K_p^1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NaOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]}$$

Выражение по сравнению с более ранней записью стало проще. Такие же рассуждения справедливы, если в реакции участвует твердое вещество. Его концентрация также считается постоянной и поэтому не включается в выражение для константы равновесия. Для процесса:



константу равновесия запишем так:

$$K_p = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Для состояния равновесия закон действия масс сформулирован так: отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ для данной температуры—величина постоянная (константа равновесия).

Способность реакции протекать в двух направлениях называется химической обратимостью<sup>1</sup>. По мере химического превращения в смеси реагирующих веществ появляются продукты реакции, которые, взаимодействуя друг с другом, снова образуют исходные вещества.

Таким образом получается, что вещество в результате одной реакции (прямой) образуется, а по другой (обратной) расходуется.

Хотя принципиально все химические реакции обратимы, но часто бывает, что на первый план выступает реакция, идущая в каком-либо одном направлении. Это наблюдается, например, если продукты химического превращения быстро удаляются из сферы реакции или при очень больших концентрациях исходных веществ, когда скорость реакции в одном направлении значительно превышает скорость обратного процесса.

Кинетическое исследование обратимой реакции несколько сложнее. Общее изменение концентрации данного вещества за единицу времени  $\Delta c/\Delta t$ , или  $dc/dt$  (т. е. скорость) — сумма скоростей двух взаимообратных процессов. Здесь действует многократно экспериментально проверенный принцип независимости отдельных реак-

---

<sup>1</sup> Ее не следует смешивать с термодинамической обратимостью. Течение химических реакций часто происходит в условиях, далеких от тех, которые отвечают процессу, обратимому в термодинамическом смысле.

ций. Скорость данной реакции не зависит от скорости остальных и определяется концентрациями реагирующих веществ.

Всегда следует принимать во внимание, что исходное вещество не только расходуется по прямой реакции, но и образуется по обратной. Пусть объем реакционной смеси постоянен. Через  $c_A^0$  и  $c_B^0$  обозначим начальные количества молей веществ А и В,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей реакции:



Общая скорость реакции  $v = dc/dt$  будет равна сумме  $v = v_1 + v_2$  отдельных скоростей прямой:

$$v_1 = k_1(c_A^0 - c_t)$$

и обратной реакций:

$$v_2 = k_2(c_B^0 + c_t),$$

где  $c_t$  — число молей (вещества А), вступивших в реакцию и равное числу молей (вещества В), получившихся в результате реакции.

При суммировании учитывается, что по одной реакции вещество А исчезает:  $v_1 = -dc/dt$ , а по другой образуется:  $v_2 = +dc/dt$ ; поэтому при сложении надо учитывать знаки «плюс» и «минус»:

$$\frac{dc}{dt} = k_1(c_A^0 - c_t) + k_2(c_B^0 + c_t)$$

Наиболее существенно в обратимых реакциях то обстоятельство, что они доходят до состояния равновесия, в котором общая скорость реакции становится равной нулю, так как скорость образования становится равной скорости расщепления веществ:

$$v_1 = v_2$$

Для такого случая  $\frac{dc}{dt}$  приравнивается нулю:

$$\frac{dc}{dt} = -k_1(c_A^0 - c_t) + k_2(c_B^0 + c_t) = 0$$

Это можно переписать по-другому:

$$k_1 (c_A^0 - c_t) = k_2 (c_B^0 + c_t)$$

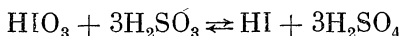
или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B^0 + c_t}{c_A^0 - c_t}$$

Правая часть этого равенства представляет отношение равновесных концентраций, т. е. константу равновесия.

## МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ И ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

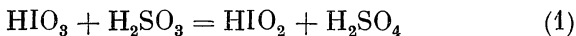
Обратим теперь внимание на то обстоятельство, что показатели степени при концентрациях в выражениях закона действия масс лишь довольно редко совпадают со стехиометрическими коэффициентами в уравнениях реакций. Например, окислительно-восстановительная реакция взаимодействия иодноватой кислоты с сернистой кислотой выражается уравнением:



В строгом соответствии с законом действующих масс скорость этой реакции должна быть пропорциональна кубу концентрации сернистой кислоты. Опыт же показывает, что скорость реакции пропорциональна концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в первой степени:

$$\frac{dc}{dr} = kc_{\text{HIO}_3} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_3}$$

Причина кажущегося несоответствия в том, что в действительности реакция между иодноватой и сернистой кислотами идет по стадиям:



Скорость наиболее медленной стадии (1) — восстановление  $\text{HIO}_3$  до  $\text{HIO}_2$  — и определяет скорость всего процесса в целом. А в этом элементарном микропревращении участвует лишь одна молекула  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , поэтому скорость пропорциональна концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в первой степени. Каждая такая отдельная стадия, через которую идет реакция, называется элементарным актом. Реак-

ции превращения исходных веществ в конечные продукты, протекающие через ряд промежуточных стадий, называют последовательными реакциями. Вероятность столкновения молекул в данной точке быстро убывает по мере роста числа сталкивающихся молекул; поэтому реакции, выражаемые стехиометрическими уравнениями, в которых сумма коэффициентов при реагирующих веществах превышает 3, протекают по стадиям и представляют собой последовательно идущие реакции. Минимальное число молекул, необходимое для элементарного акта данной реакции, называют ее молекулярностью.

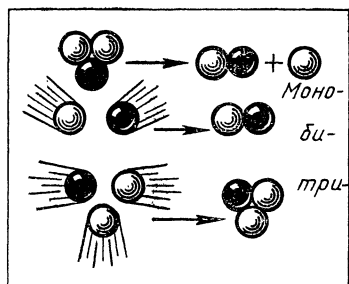


Рис. 5. Схема моно-, би- и три-молекулярной реакции.

Реакция, для осуществления элементарного акта которой необходима всего одна частица, называется мономолекулярной, если в элементарном акте участвуют две частицы, реакция будет бимолекулярной, если три — тримолекулярной (рис. 5). Вероятность столкновения четырех молекул настолько ничтожна, что до сих пор соответствующих реакций не обнаружено. Примером мономолекулярной реакции может служить распад метиламина в газовой фазе:



Распад ядра атома радия  $\text{Ra} \rightarrow \alpha + \text{Rn}$  (где Rn — ядро атома радона) также подчиняется закону мономолекулярной реакции. Кинетическое уравнение такой реакции просто:

$$v = - \frac{dc}{dt} = k_1 c_1$$

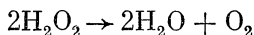
Это уравнение выражает зависимость между производной концентрации по времени и концентрацией. Математическая операция, называемая интегрированием, позволяет получить из этого соотношения другое, которое уже не содержит производной:

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = k_1 t,$$

где  $c_0$  и  $c_t$  — концентрации вещества соответственно в первоначальный и данный момент времени  $t$ .

Величину  $c_t$  можно определить несколькими способами. Допустим, что исследуемая реакция представляет собой взаимодействие интенсивно окрашенного вещества с каким-то другим, причем продукты реакции бесцветны. Именно так реагирует синяя краска (метиленовая синяя) с раствором аскорбиновой кислоты, которая ее медленно обесцвечивает. Проводя процесс в приборе, позволяющем определять интенсивность окраски (фотоколориметр), можно оценить интенсивность окраски, а следовательно, и величину концентрации красителя в любой заданный момент.

Иногда приходится периодически отбирать пробу реагирующей смеси, резко тормозить реакцию и исследовать состав смеси в данный момент. Реакцию можно задержать охлаждением, разбавлением или посредством добавления веществ, специфически действующих на реагирующие соединения. Так, при изучении разложения пероксида водорода:



в щелочной среде за ходом реакции удобно следить, периодически отбирая определенный объем пероксида и добавляя к пробе серную кислоту. В кислой среде реакция разложения почти полностью прекращается и концентрацию оксида легко определить раствором перманганата. Если за ходом разложения пероксида следят, измеряя объем выделившегося кислорода, то концентрацию в данный момент можно вычислить, вычитая из исходной концентрации  $c_0$  ту ее убыль  $c_x$ , которая соответствует выделившемуся кислороду:

$$c_t = c_0 - c_x$$

Итак, зная первоначальную концентрацию  $c_0$  и концентрацию через промежуток времени  $c_t$ , можно по формуле  $\ln(c_0/c_t) = k_1 t$  найти константу скорости  $k_1$  мономолекулярной реакции. Если потенцировать записанную выше логарифмическую форму уравнения, то получим:

$$c_t = c_0 e^{-k_1 t}$$

Когда говорят об экспоненциальной зависимости концентрации реагирующего вещества от времени (рис. 16),

то имеют в виду эту формулу. При таких реакциях за одинаковые промежутки времени реагируют одинаковые доли вещества. Концентрацию можно выразить через общее число  $N_0$  молей, молекул или атомов. В таком случае логарифмическую и экспоненциальную формулы пишут так:

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt \text{ и } N = N_0 e^{-k_1 t}$$

Отсюда можно найти так называемый период полураспада — время, за которое реагирует половина количества вещества ( $N = \frac{1}{2}N_0$ ):

$$\ln \frac{N_0}{(1/2 N_0)} = k_1 t_{1/2}, \text{ т. е. } \ln 2 = k_1 t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$$

Как видно,  $t_{1/2} = 0,693/k_1$ , т. е. период полураспада определяется только значением константы скорости реакции. Иногда, экспериментальным путем измерив время, за которое исчезает половина вещества, находят величину  $k_1 = 0,693/t_{1/2}$ . Таким образом, константа мономолекулярного процесса — это время в обратных единицах ( $\text{сек}^{-1}$ ,  $\text{мин}^{-1}$  и т. д.) — представляет собой долю, которую составляют молекулы, прореагировавшие за единицу времени (например,  $t = 1 \text{ сек}$ ), от общего числа молекул, имеющих в данный момент.

Реакции, подчиняющиеся разобранному выше кинетическому уравнению:

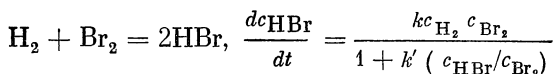
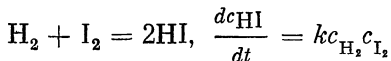
$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1 c,$$

не всегда в действительности будут мономолекулярными. Дело в том, что кинетическое уравнение, которому подчиняется процесс, можно определить без выяснения последовательности отдельных стадий, т. е. без выяснения механизма реакции. Для этого надо опытным путем выяснить, от концентрации какого вещества и в какой степени зависит скорость процесса, т. е. каков показатель степени  $n$  при концентрациях  $c^n$  в кинетическом уравнении.



В общем случае вид кинетического уравнения нельзя предсказать по виду стехиометрического уравнения.

Реакции водорода с парами иода и брома записывают одинаково, но скорости реакций подчиняются разным кинетическим уравнениям:



Различие кинетических уравнений определяется различием механизмов этих реакций. В общем случае для химического процесса с участием веществ А, В и т. д. можно найти кинетическое уравнение, куда концентрации ( $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_D$ ) этих компонентов реакции будут входить в степенях  $p$ ,  $q$ ,  $r$  ... и т. д., определяемых экспериментально:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc_A^p c_B^q c_D^r$$

Сумма показателей степеней в уравнении скорости реакции носит название порядка реакции:

$$n = p + q + r + \dots$$

Порядок может быть нулевым  $n = 0$  (скорость реакции постоянна и от концентрации не зависит), первым  $n = 1$  (скорость пропорциональна первой степени концентрации), вторым  $n = 2$  (сумма показателей равна двум), иногда дробным и очень редко третьим. Большие порядки, как правило, не встречаются. Показатели степеней обычно бывают положительными целыми числами, но могут быть дробными и даже отрицательными. Появление таких показателей степени объясняется более или менее сложным механизмом реакции.

Уравнения, выражающие зависимость скорости от концентрации, для случаев целочисленных показателей при концентрациях записывают так:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 \quad (\text{нулевой порядок})$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (\text{первый порядок})$$

$$\begin{array}{l}
 -\frac{dc}{dt} = k_{\text{II}} \cdot c_1 c_2 \quad (\text{второй порядок}) \\
 \left. \begin{array}{l}
 -\frac{dc}{dt} = k_{\text{III}} \cdot c_1 c_2 c_3 \\
 -\frac{dc}{dt} = k_{\text{III}} c_1^2 c_2^2 \\
 -\frac{dc}{dt} = k_{\text{III}} c_1^2 c_2 \\
 -\frac{dc}{dt} = k_{\text{III}} c^3
 \end{array} \right\} \quad (\text{третий порядок})
 \end{array}$$

В отличие от размерности константы мономолекулярного процесса размерности констант реакции более высокого порядка содержат единицы измерения объемов и масс (литры и моли).

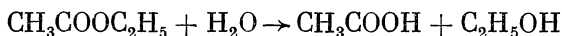
Степень, в которой конкретное вещество входит в кинетическое уравнение, называется порядком реакции относительно данного вещества.

Бимолекулярная реакция требует для осуществления элементарного акта уже двух частиц — это могут быть атомы, молекулы, ионы или радикалы. По закону действия масс можно для реакции типа  $A + B \rightarrow D$  записать кинетическое уравнение для скорости процесса:

$$-\frac{dc}{dt} = k_{\text{II}} c_A c_B$$

Бимолекулярных реакций много, сложные реакции часто протекают через промежуточные бимолекулярные стадии. Выше уже рассматривалась реакция между иодноватой и сернистой кислотами, обе стадии которой представляют собой бимолекулярные процессы.

Иногда бимолекулярная реакция кажется мономолекулярной, так как подчиняется уравнению первого порядка. Если бимолекулярная реакция гидролиза уксусноэтилового эфира



протекает в условиях, когда концентрация одного вещества — воды — очень велика и практически неизменна, то концентрацию  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  можно считать постоянной.

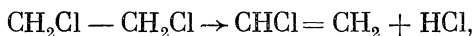
Уравнение такой реакции будет выглядеть как уравнение мономолекулярного процесса:

$$-\frac{dc}{dt} = k'c_{\text{эфира}},$$

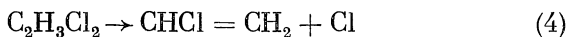
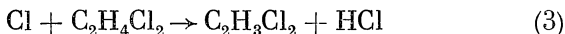
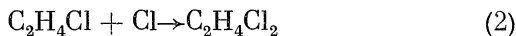
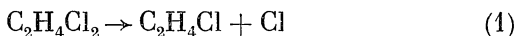
где  $k' = k_1c_{\text{H}_2\text{O}}$  — константа с учетом постоянства  $c_{\text{H}_2\text{O}}$ .

В действительности реакция идет через те же двойные столкновения.

Этот пример показывает, что на основании вида кинетического уравнения еще нельзя делать заключения о механизме реакции. Уравнение в суммарной форме выражает сложный, возможно многостадийный, процесс, для анализа которого требуются дополнительные данные. Необходимо четко разделять два понятия — «молекулярность» и «порядок реакции». Последнее — формальная величина, которую выводят на основании эксперимента; о глубине превращения и последовательности взаимодействия порядок реакции судить не позволяет. Молекулярность — понятие теоретическое; его вводят после детального изучения кинетики, когда есть основания судить о числе молекул, участвующих в том или ином элементарном акте. Значение молекулярности, приписываемое данной реакции, может измениться на основе результатов более точных исследований. Так, реакция разложения дихлорэтана:



подчиняющаяся кинетическому уравнению первого порядка, могла бы формально считаться и мономолекулярной. Однако детальное исследование механизма показало, что этот процесс сложный, протекающий в несколько стадий:

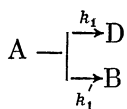


Здесь первая и четвертая стадии мономолекулярны, а вторая и третья бимолекулярны. Следовательно, говорить о мономолекулярности реакции в целом нельзя, а нужно лишь считать ее реакцией первого порядка. Моно-,

би- и тримолекулярные реакции могут быть соответственно реакциями первого, второго и третьего порядков, но обратное утверждение, что кинетический порядок совпадает с молекулярностью, справедливо лишь в отношении простых элементарных реакций, идущих в один элементарный акт.

## ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

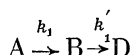
Если данное вещество участвует одновременно в двух различных химических превращениях, то такие реакции называются параллельными:



где D и V — продукты реакций;  $k_1$  и  $k_1'$  — константы скоростей реакций. Скорость, с которой разлагается вещество, складывается из скоростей двух реакций:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c_A + k_1' c_A = (k_1 + k_1') c_A$$

Если вещество A сначала превращается в вещество B, а вещество B в свою очередь испытывает превращение и дает вещество D, то такие превращения называются последовательными реакциями:



Последовательность реакций может состоять из большого числа отдельных звеньев. Так, при нагревании высокомолекулярных углеводородов, входящих в состав нефти, происходит последовательный распад больших молекул на молекулы с меньшим числом атомов углеводорода (термический крекинг), причем разложение происходит через большое число отдельных стадий.

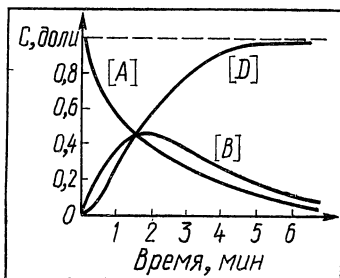
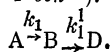


Рис. 6. Изменение концентрации веществ при последовательном превращении ( $k_1 = k_1' = 1 \text{ сек}^{-1}$ ):



Реакции  $A \rightarrow B$  и  $B \rightarrow D$  предполагаются практически необратимыми. В таких реакциях концентрация промежуточного вещества  $B$  в начальной стадии реакции увеличивается, достигает максимума, а затем (рис. 6) постепенно уменьшается; это объясняется тем, что вначале концентрация  $A$  велика и  $B$  образуется быстрее, чем распадается. Когда скорость образования и распада делаются равными, наступает стационарное состояние.

Наконец концентрация  $A$  настолько падает, что скорость исчезновения  $B$  превышает скорость его образования и концентрация  $B$  начинает уменьшаться. Математическое исследование показывает, что величина наибольшей концентрации вещества зависит (рис. 7) только от отношения констант  $k_1$  и  $k_1'$ .

Общая скорость реакции определяется наиболее медленной из всех последовательных стадий, так же как, например, скорость доставки телеграмм определяется скоростью почтальона, а не скоростью движения электронов по проводам.

Стационарным называют такое состояние, когда концентрация промежуточных продуктов некоторое время не изменяется: убыль вещества компенсируется его образованием. Стационарное состояние в цепи последовательных реакций несколько напоминает устойчивый режим системы связанных водоемов. Допустим, что вода перетекает

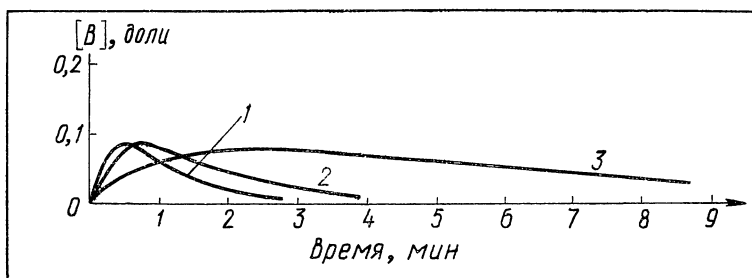


Рис. 7. Изменение концентрации  $[B]$  при отношении  $k_1:k_1' = 10$ ;  
 1 —  $k_1 = 1$ ;  $k_1' = 10 \text{ сек}^{-1}$ ; 2 —  $k_1 = 0,5$ ;  $k_1' = 5 \text{ сек}^{-1}$  и 3 —  $k_1 = 0,1$ ;  
 $k_1' = 1 \text{ сек}^{-1}$ .

из верхнего водоема (сосуд А, рис. 8) в нижний (сосуд Г) через промежуточные Б и В. В стационарном состоянии количество воды, вытекающее за единицу времени из А в Б, равно количеству воды, вытекающему из В в Г за тот же срок, и высота уровней в Б и В не меняется. Если бы это было не так, один из промежуточных водоемов оказался или переполненным или пустым, т. е. стационарное состояние было бы нарушено. Заметим, что стационарное состояние в промежуточных сосудах сохраняется тем дольше, чем больше сосуд А сравнительно с Б и В; применительно к реакции это значит, что концентрации промежуточных продуктов будут оставаться практически постоянными до тех пор, пока запас исходного соединения настолько велик, что протекающая реакция почти не изменяет его концентрации.

Исследование реакции в период ее стационарного режима гораздо проще, чем в иные моменты, и дает возможность по количеству промежуточных веществ судить о константах скоростей соответствующих процессов. Предположим, что исследуемый процесс представляет собой распад атомов радия, например, в минерале, содержащем этот элемент. В результате разложения ядра атома радия из него вылетает  $\alpha$ -частица (ядро атома гелия) и получается ядро атома радона. Это ядро неустойчиво и еще более энергично выбрасывает  $\alpha$ -частицу, превращаясь в ядро атома радия А. Ограничимся только этими звеньями длинного процесса радиоактивного распада и допустим, что химический анализ обнаружил, что на  $N_{\text{Ra}}$  атомов радия

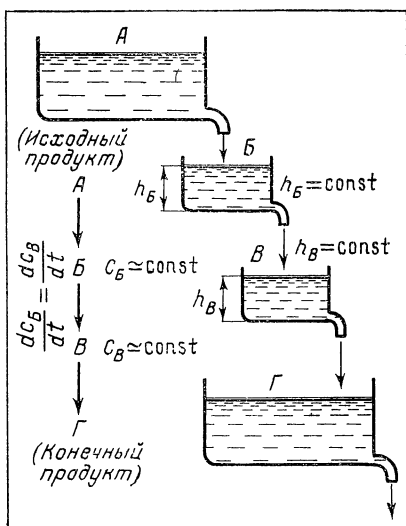
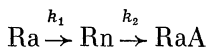


Рис. 8. К понятию стационарного состояния. Высота воды в бассейнах Б и В соответствует концентрациям промежуточных веществ.

в смеси, достигшей стационарного состояния, приходится  $N_{\text{Rn}}$  атомов радона. Схема последовательных ядерных реакций:



показывает, что в этом состоянии скорость образования радона должна равняться скорости его распада. Скорость  $v_1$  образования радона пропорциональна количеству атомов радия в данном куске минерала, величине, играющей в данном случае роль концентрации, т. е.  $v_1 = k_1 N_{\text{Ra}}$ , а скорость  $v_2$  распада радона, пропорциональна числу атомов радона  $v_2 = k_2 N_{\text{Rn}}$ , где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости мономолекулярной реакции. Приравняв друг к другу скорости распада радия и радона, получим:

$$k_1 N_{\text{Ra}} = k_2 N_{\text{Rn}}, \text{ или } \frac{k_1}{k_2} = \frac{N_{\text{Rn}}}{N_{\text{Ra}}},$$

и, следовательно, если известны константа скорости распада радия и отношение числа атомов радона к числу атомов радия, то можно найти и константу скорости распада радона. Поэтому химический анализ смеси радиоактивных веществ, находящихся в стационарном состоянии, и знание лишь одной константы скорости позволяют определить константы скорости распада всех членов «радиоактивного семейства».

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Впервые люди стали управлять химическими превращениями, когда научились добывать огонь. И хотя с тех пор прошло не одно тысячелетие, температура остается одним из самых важных факторов воздействия на скорость химических реакций. При нагревании увеличивается число активных молекул, соударения которых способствуют реакции, и скорость химического взаимодействия возрастает. Это объясняется увеличением скорости движения молекул, ростом числа столкновений между ними, повышением средней энергии молекул и уменьшением их устойчивости вследствие усиления колебательных движений атомов. Число, показывающее, во сколько раз меняется константа скорости реакции при изменении темпе-

ратуры на 10 °С, называют температурным коэффициентом скорости реакции  $x$ :

$$\frac{k_{t+10}}{k} = x$$

В большинстве случаев температурный коэффициент имеет значение, лежащее в пределах от 2 до 4 (правило Вант-Гоффа), однако встречаются и реакции с очень небольшим температурным коэффициентом, немногим больше единицы. К таким реакциям относятся фотохимические превращения, вызываемые действием света, ферментные процессы, протекающие с участием биологических катализаторов, и т. д. Насколько велико влияние температуры на скорость, видно из простых рассуждений: допустим, что при 0 °С скорость какой-либо реакции равна  $v$ , и предположим, что температурный коэффициент ее 2. Это значит, что при повышении температуры на 10 °С скорость удваивается. Например, при 80 °С скорость будет равна  $v \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = v \cdot 2^8 = v \cdot 256$ ; нагревание до 80 °С увеличило скорость в 256 раз.

Рассмотрим конкретный пример — расчет реакции разложения иодоводорода. На основании уравнения  $\ln k = -B/T + C$  можно определить, насколько изменится скорость разложения при понижении температуры. Экспериментальные данные такие:

$$\begin{aligned} k_{781 \text{ К}} &= 39,54 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \\ k_{556 \text{ К}} &= 35,16 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \\ (B &= 22\,450; C = 32,43). \end{aligned}$$

Для 100 °С, т. е. 373 К, уравнение выглядит так:

$$\begin{aligned} \ln k &= \frac{-22\,450}{373} + 32,43; \\ k &= 88,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \end{aligned}$$

Константа при изменении температуры с 781 до 556 К, т. е. на 225 °С, уменьшилась на 5 порядков (в  $10^5$  раз), а при охлаждении до 373 К примерно на 9 порядков (в  $10^9$  раз). Чтобы представить, какова при этом скорость разложения иодоводорода, достаточно вычислить период, за который прореагирует половина вещества от исходной концентрации. Этот период оказывается равным  $3,6 \cdot 10^7$  лет, т. е. для превращения полмоля HI требуется 36 миллионов лет.



Таким образом, при 100 °С реакция хотя и идет, но настолько медленно, что заметить это даже за полную человеческую жизнь вряд ли возможно. При пониженной температуре система находится далеко от состояния равновесия и в ней идут медленные процессы, ведущие к этому состоянию, но кинетические характеристики при таком течении реакции практически не меняются. Подобное состояние называется кинетически заторможенным. В таком случае важно найти факторы, способствующие наступлению равновесия; к ним, кроме температуры, могут быть отнесены также давление, катализаторы, электрические разряды, ультразвук, свет и другие воздействия на химическую систему. Управление действием этих факторов позволяет сознательно ускорить или замедлить процесс, т. е. регулировать химическую реакцию.

### ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Движение молекул газа и в значительной степени жидкости носит хаотический характер. Это значит, что все направления движения равновероятны. При столкновении молекулы обмениваются энергией, и поэтому в каждый момент времени можно обнаружить и очень быстро движущиеся и медленно перемещающиеся молекулы. Даже в самом холодном веществе можно найти «горячие» молекулы, а в самом горячем есть «холодные».

В газах и жидкостях существует некоторое весьма устойчивое распределение энергии между молекулами.

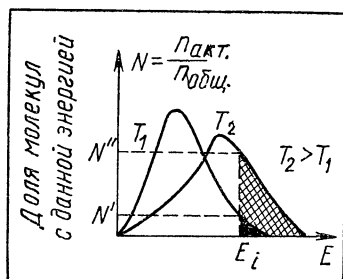


Рис. 9. Распределение энергии между молекулами. Доля молекул с энергией  $E_i$  при температуре  $T_2$  больше, чем при  $T_1$ .

Очень малую и очень большую энергию имеют лишь немногие молекулы. На рисунке 9 показано распределение молекул по энергиям. По оси ординат нанесены доли, которые составляют молекулы, имеющие определенную энергию (указанную на оси абсцисс), от общего числа молекул. Видно, что с повышением температуры доля молекул, имеющих энергию  $\epsilon$ , возрастает с  $N'$  до  $N''$ .

Чтобы реакция стала возможной, необходимо столкновение молекул. Однако сопоставление числа столкновений со скоростью реакции показало, что далеко не каждое столкновение ведет к реакции. Например, в 1 моль иодоводорода, имеющем объем 1 л при атмосферном давлении и температуре 556 °С, происходит в 1 сек  $5,5 \cdot 10^{35}$  столкновений. Количество иода, образующегося за тот же промежуток времени, показывает, что из этого числа лишь  $3,0 \cdot 10^{17}$  столкновений были эффективными, т. е. привели к реакции:



С. Аррениус высказал мысль, что реакционноспособными являются не все, а только активные молекулы, суммарная энергия которых в момент столкновения не меньше некоторой величины  $E$ . Доля этих молекул  $n/n_0$  от общего числа  $n_0$ , как было доказано, существенно зависит от температур ( $T$ ) и равна:

$$n/n_0 = e^{-E/RT}, \text{ или } n = n_0 e^{-E/RT},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная величина, значение которой известно из теории газов<sup>1</sup>.

Величина избыточной энергии, которой обладают реагирующие молекулы, над средней энергией обычных столкновений называется энергией активации. Энергия активации создает потенциальный барьер между исходным и конечным состояниями химической системы (рис. 10). Чем больше энергия активации, тем медленнее при данной температуре реакция; снижение энергии активации вызывает увеличение скорости процесса.

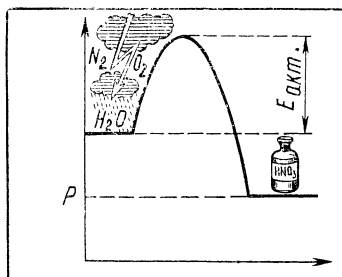


Рис. 10. Потенциальный барьер между исходными и конечными состояниями химической системы ( $E_{\text{акт}}$  — энергия активации). Реакция  $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$  (продукт).

<sup>1</sup>  $R = 0,082 (\text{л} \cdot \text{атм}) / (\text{моль} \cdot \text{град}) = 62\,360 (\text{мл} \cdot \text{мм рт.ст.}) / (\text{моль} \times \text{град}) = 8,3143 \text{ кдж} / (\text{кмоль} \cdot \text{град}) = 847,82 \text{ кГ} \cdot \text{м} / (\text{кмоль} \cdot \text{град}) = 1,9858 \text{ кал} / (\text{моль} \cdot \text{град}) = 8,31431 \cdot 10^7 \text{ эрг} / (\text{моль} \cdot \text{град})$ .

Известно, что во время грозы азот и кислород воздуха могут, реагируя, образовывать оксиды азота  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ; в дальнейшем из них получается азотная кислота. Однако азотная кислота образуется в воздухе только при разрядах молнии. Разряд сообщает молекуле азота избыточную энергию, помогает ей преодолеть на пути реакции с кислородом потенциальный барьер.

В приведенном примере, как и во многих других случаях, энергия тратится не на увеличение поступательного движения молекул, а на активацию их атомов и возбуждение электронов. В молекуле азота в результате воздействия рвутся связи, и атомы в виде активных отдельных частиц начинают ускоренно реагировать с кислородом.

Кроме нагревания и электрического разряда, причиной активации могут быть поглощение электромагнитных колебаний (в частности, воздействие света), действие ультразвука, давление и т. д.

Потенциальные энергетические барьеры ограничивают развитие реакций; благодаря этому многие возможные реакции задерживаются или практически не протекают. Так, дерево, бумага, керосин, различные ткани вполне способны окисляться и гореть в воздухе. Причина, по которой они не загораются «сами собой» в обычных условиях (т. е. при невысокой температуре), заключается в значительной энергии активации соответствующих окислительных реакций.

По аналогичной причине азот воздуха не реагирует с водой, хотя принципиально такая реакция возможна. Исчезни энергетический барьер, и азот воздуха с водой рек, морей, океанов образовал бы слабую азотную кислоту; все живые ткани разрушились вследствие беспорядочных реакций гидролиза; запасы угля, имеющие контакт с воздухом, немедленно воспламенились бы, в мире наступил бы хаос вследствие безудержного развития потока реакций.

Этому препятствует энергия активации — характернейшая черта химических превращений. Молекула поэтому и существует, что произвольные изменения ее состояния, как правило, связаны с преодолением энергетического барьера, с энергией активации. Химическая хаотизация поэтому не угрожает миру.

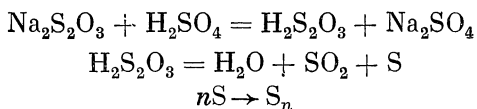
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

### Зависимость скорости реакции от концентрации. Реакция между тиосульфатом и серной кислотой

**Техника выполнения опыта.** В три демонстрационных стакана наливают 0,5 М раствор тиосульфата натрия в объемах: в первый — 10 мл, во второй — 20 мл, в третий — 30 мл. Затем в первые два стакана наливают дистиллированной воды: в первый — 20 мл, во второй — 10 мл. Затем в стаканы добавляют по 30 мл 0,5 М раствора серной кислоты и при помощи секундомера, метронома или простого отсчета замечают время появления коллоидной серы.

**Пояснение к опыту.** Время до появления серы в первом стакане будет примерно в три раза больше, чем в третьем, и в два раза больше, чем во втором. Время появления осадка обратно пропорционально концентрации тиосульфата натрия.

Фактически реакция протекает через промежуточные стадии; главные из них следующие:



Однако, несмотря на многостадийность процесса, скорость выделения серы связана с изменением концентрации исходных веществ прямой пропорциональностью, в чем можно убедиться, построив график зависимости от времени или (от величины, обратной времени) от концентрации.

Отношение величин  $s$  к  $t$  дает представление о величине скорости. Это позволяет использовать данную реакцию для иллюстрации закона действия масс.

### Зависимость скорости реакции от температуры. Реакция тиосульфата с серной кислотой

**Техника выполнения опыта.** В два стакана наливают по 30 мл 0,5 М раствора тиосульфата, а в два другие по 30 мл раствора серной кислоты. Сначала реакцию проводят при комнатной температуре. Сливают тиосульфат с серной кислотой и при помощи секундомера или простого отсчета замечают время появления осадка

серы. Вторую пару стаканов с погруженными в них термометрами помещают в широкий стакан с горячей водой. После того как температура в стаканах повысится на 10 °С (по сравнению с комнатной), их вынимают из воды и растворы сливают. Время до начала появления коллоидальной серы уменьшается по сравнению с комнатной температурой.

**П о я с н е н и е к о п ы т у.** Опыт иллюстрирует правило Вант-Гоффа. Определив температурный коэффициент реакции, можно затем измерить скорость процесса при разных температурах, например 25, 35, 45 и 55 °С.

Для приближенной оценки влияния температуры на скорость реакции можно принять в качестве меры скорости величину, обратную времени появления серы (чем больше скорость, тем меньше время), и пользоваться этой величиной вместо константы скорости. Использовать скорость вместо константы скорости в данном случае допустимо, так как все измерения проводят с одинаковыми растворами, в одних и тех же объемах. Построив график зависимости логарифма скорости от величины, обратной абсолютной температуре ( $\frac{1}{T}$ ), можно убедиться в справедливости правила Аррениуса.

### **Роль лимитирующей стадии. Реакция гидросульфита с иодатом калия**

**Т е х н и к а в ы п о л н е н и я о п ы т а.** Заранее готовят три цилиндра емкостью 100 мл для раствора гидросульфита<sup>1</sup>. Такой раствор должен содержать 26 г безводной соли на 1 л раствора. Три других цилиндра должны быть емкостью не менее 250 мл. В них наливают раствор иодата калия (5—6-процентный, насыщенный на холоду, содержит еще 13 мл серной кислоты плотностью 1,84 в 1 л раствора) вместе с раствором крахмала. Эти же большие емкости служат и для проведения экспериментов. Выполняют три серии опытов.

I. При постоянной концентрации иодата проводят реакцию с тремя различными растворами гидросульфита

---

<sup>1</sup> При отсутствии гидросульфита можно пользоваться сульфитом.

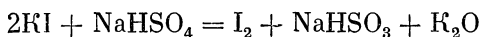
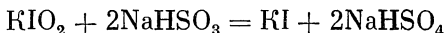
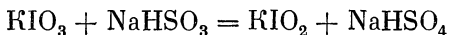
(1,5; 1 и 0,75 *мл* указанного выше раствора в 100 *мл*). Замечают время появления синей окраски и зависимость длительности интервала времени от концентрации гидросульфита.

II. При постоянной концентрации гидросульфита (1 *мл* на 100 *мл* раствора) меняют концентрацию растворов иодата (5, 3,3 и 2,5 *мл* на 125 *мл* раствора). Отмечают время появления окраски и пропорциональность между временем и концентрацией иодата.

III. Проводят опыты, смешивая попарно растворы 1,5, 1,0 и 0,75 *мл* гидросульфита на 100 *мл* раствора и растворы иодата, содержащие 5,3 и 2,5 *мл* иодата калия, 25 *мл* раствора крахмала в 125 *мл* общего раствора. Отмечают время появления окраски для каждой пары растворов.

П о я с н е н и я к о п ы т у. В этой реакции синяя окраска появляется не сразу, а через некоторое время. Однако, появившись, она дает сильное и интенсивное окрашивание, мгновенно распространяющееся по всему раствору. У реакции как бы наблюдается инкубационный период. Этой особенностью реакция отличается от взаимодействия тиосульфата с серной кислотой, где сера осаждается медленно и постепенно.

Процесс идет через ряд последовательных стадий:



Из этих стадий самая медленная первая, она и лимитирует весь процесс. Опыт позволяет определить порядок протекающей реакции по отдельным компонентам (иодату и гидросульфиту) и порядок для всего процесса в целом. Порядок реакции близок к первому и не совпадает с ее молекулярностью.

## ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИЕЙ

**В** настоящее время величину константы скорости реакции и энергию активации находят опытным путем. Доказательством справедливости любой кинетической теории является соответствие вычисленных на ее основе данных результатам эксперимента. Скорость реакции пропорциональна числу молекул, сталкивающихся в единице объема за единицу времени. Этот факт должна учитывать любая теоретическая гипотеза. Наличие энергии активации реакции требует, чтобы в момент столкновения или сближения молекулы (каждая по отдельности или в общей сумме) обладали энергией, превышающей энергию активации. Только при соблюдении этого условия возможен разрыв межатомных связей и образование новых. Таким образом, при теоретическом рассмотрении кинетики реакций надо исходить из того, что скорость химического процесса зависит от частоты столкновений молекул и от величины энергии активации.

Важнейшими теоретическими основами для химической кинетики считают теорию активных столкновений и теорию переходного состояния. Первая из них утверждает, что не все столкновения ведут к реакции, а только те, в которых участвуют активные молекулы. Детального механизма самого столкновения эта теория не рассматривает. Этот механизм служит объектом исследования теории переходного состояния. Она дает точное представление об изменении состояния реагирующих частиц во время реакций, указывает условия образования и существования переходного комплекса реагирующих частиц.

## ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Эта теория была создана раньше, чем возникли представления об активном промежуточном комплексе, и получила широкое распространение при рассмотрении бимолекулярных реакций. Она и сейчас не потеряла своего значения в силу наглядности и сравнительной простоты ее представлений.

При выводе основных ее положений реагирующие молекулы принимаются за шары определенного радиуса, например  $r_A$  и  $r_B$  (рис. 11). Столкновение шаров возможно, если центры расположены не дальше, чем сумма их радиусов (иначе им не соприкоснуться друг с другом). Деформация молекул, связанная с ударом, определяется величиной проекций  $v_A$  и  $v_B$  скоростей  $v_A^0$  и  $v_B^0$  на линию  $OO'$  (рис. 11), соединяющую центры молекул, т. е. относительными скоростями вдоль линии центров. Энергия, которой обладает система из этих движущихся частиц, равна сумме их кинетических энергий:

$$E_{\text{общ.}} = E_{\text{кин.}}^A + E_{\text{кин.}}^B = \frac{m_A v_A^2}{2} + \frac{m_B v_B^2}{2} \quad (1)$$

В момент столкновения кинетическая энергия  $E_{\text{общ.}}$  переходит в потенциальную. Возможны два дальнейших пути превращения потенциальной энергии. Если она перейдет обратно в энергию поступательного движения, то частицы разлетятся в противоположном направлении (упругое соударение). Если же накопленная энергия пойд-

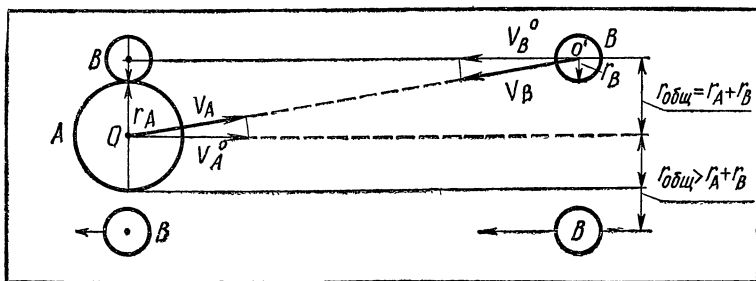


Рис. 11. Молекулы могут сталкиваться, только если  $r_{\text{общ.}} = r_A + r_B$ . Нижняя молекула В пролетит мимо молекулы А.



дет на преодоление энергетического барьера химической реакции, то произойдет столкновение частиц, сопровождающееся химическим взаимодействием. Это возможно в том случае, когда суммарная потенциальная энергия  $E_{\text{общ.}}$  по величине больше, чем энергия активации:

$$E_{\text{общ.}} \geq E_{\text{акт.}} \quad (2)$$

Теория активных столкновений связывает величину  $E_{\text{акт.}}$  с числом соударений, приводящих к химическому превращению, и, следовательно, с константой скорости реакции. Как можно было видеть в предыдущей главе, число молекул  $Z_{\text{акт.}}$ , имеющих энергию, равную или больше энергии активации, составляет от общего числа  $Z_0$  всех молекул долю, равную  $e^{-E/RT}$ . Если рассматривать число столкновений, когда концентрации молекул равны единице (в единице объема), то скорость реакции, измеряемая числом активных столкновений, равна:

$$Z_{\text{акт.}} = Z_0 e^{-E/RT} \quad (3)$$

Исследования С. Аррениуса привели к выводу, что между константой реакции и температурой существует логарифмическая зависимость:

$$\ln k = B \frac{1}{T} + C, \text{ т. е. } k = c_0 e^{B/T}, \quad (4)$$

где  $B$  и  $C$  — константы. Физический смысл этих констант делается понятным из теории активных столкновений, если принять во внимание, что к реакции ведут не все столкновения, а лишь те, в которых общая энергия превышает энергию активации. Тогда вышеописанное уравнение (4) можно представить в той же форме, что и уравнение (3), так как в обоих случаях соблюдается условие  $E_{\text{общ.}} \geq E_{\text{акт.}}$ :

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Очевидно,  $k_0$  соответствует константе скорости, которая получилась бы при  $E = 0$ , т. е. в том случае, когда все молекулы способны к реакции и любое столкновение заканчивается химическим превращением. Совпадение вида уравнений, выведенного теоретически и полученного С. Аррениусом на основании опытов, было несомненным успехом теории активных столкновений. Напомним, что кон-

станта скорости  $k$  численно равна той скорости, которая получается при концентрации, равной единице. Можно, следовательно, сказать, что скорость реакции равна частоте столкновений, умноженной на долю столкновений, ведущих к реакции, причем эта доля равна  $e^{-E/RT}$ .

Сходство основного уравнения теории с уравнением Аррениуса позволяет выразить константу скорости в виде двух сомножителей:  $Z_0$ , мало зависящего от температуры, и  $e^{-E/RT}$ , выражающего основную зависимость константы скорости от температуры:

$$k = Z_0 e^{-E/RT}$$

Рассматривая число столкновений за единицу времени в единице объема при концентрации, равной единице, получают константу скорости, выраженную в молекулах на единицу объема. При количественном сопоставлении теории с экспериментом для расчета константы скорости берут энергию активации из опытов. Можно сопоставлять предэкспоненциальные множители, которые довольно легко рассчитать.

Однако расчеты, произведенные при помощи теории, далеко не всегда совпадают с экспериментальными данными, особенно в случае реакции с участием сложных молекул. Основные причины расхождения в следующем: 1) теория рассматривает реакцию как результат одного столкновения, хотя многие процессы протекают в несколько стадий; 2) возможность столкновения, ведущего к превращению молекул, определяется не только  $E_{\text{акт.}}$ , но и взаимным пространственным расположением сталкивающихся частиц (рис. 12). Формально эту трудность учитывают, вводя в теоретическое уравнение так называемый стерический фактор, и тогда:

$$k = \rho Z_0 e^{-E/RT}$$

Таким образом, теория активного столкновения по-

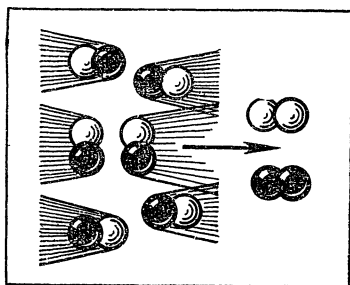


Рис. 12. Из трех пространственных положений только среднее ведет к превращению.

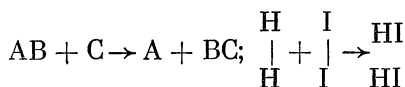
могла обосновать эмпирическую зависимость константы скорости от температуры, правильно оценила роль энергии активации и явилась основой для дальнейшего развития идеи о столкновении реагирующих молекул. Однако теория, построенная на сравнительно простых рассуждениях, не учитывает роли взаимного расположения в момент реакции, зависимости частоты столкновения от температуры, а также особенностей течения реакции, связанных с характером возбуждения молекулы за счет поглощенной энергии. В сложных молекулах энергия перераспределяется между поступательным, вращательным и колебательным движениями, разрыв той или иной связи зависит от вида распределения. Поэтому расчеты, сделанные на основе этой простой теории, верны лишь приблизительно. Появившаяся (несколько позже) теория переходного состояния использовала представление о столкновении молекул как непрерывном условии реакции, но рассмотрела то, что происходит в момент столкновения, более подробно. Это позволило составить более ясное представление о характере превращений молекул и получить теоретические выводы, лучше согласующиеся с результатами эксперимента.

## ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

При поглощении энергии частицы становятся более активными и, следовательно, менее устойчивыми. Как сказывается наличие избытка энергии на состоянии молекул? Что происходит с молекулами, если они, поглощая энергию, переходят в другое, более неустойчивое состояние? Очевидно, что в таком состоянии частицы более склонны к превращению при столкновениях с другими активными частицами.

Спустя короткое время после столкновения совершается собственно акт реакции: ранее существовавшие химические связи как-то перераспределяются, и образуются конечные продукты, причем выделяется избыток энергии. Поэтому переходное состояние (промежуточное между начальным и конечным) должно характеризоваться непрерывным изменением расстояний между взаимодействующими атомами. В этом существенное отличие переходного состояния от обычной молекулы, в которой средние расстояния между атомами от времени не зависят.

Напишем уравнение реакции между молекулой АВ и атомом С:



Вначале атом С находится далеко от молекулы АВ и расстояние от В до С гораздо больше, чем от А до В. По мере приближения атома С к молекуле АВ положение меняется. Предположим, что атом С приближается к молекуле АВ по линии, соединяющей центры атомов А и В; тогда, уменьшая расстояние от  $\infty$  до 0, можно получить конфигурацию А ... В ... С, например:



в которой расстояния от А до В и от В до С одного порядка. Где же «оканчивается» молекула АВ и «начинается» молекула ВС? Молекула АВ утратила свою индивидуальность, и перед нами сочетание атомов, промежуточное между сочетаниями АВ и ВС. Это и есть переходное состояние молекулы — переходный комплекс.

В общем случае молекулы, приближаясь друг к другу, могут занимать различные относительные положения. Квантовая механика позволила сделать приближенный расчет потенциальной энергии, отвечающий каждому взаимному расположению (конфигурации) атомов А... В ... С.

Графические результаты подобного опыта можно изобразить при помощи диаграммы (рис. 13). По оси абс-

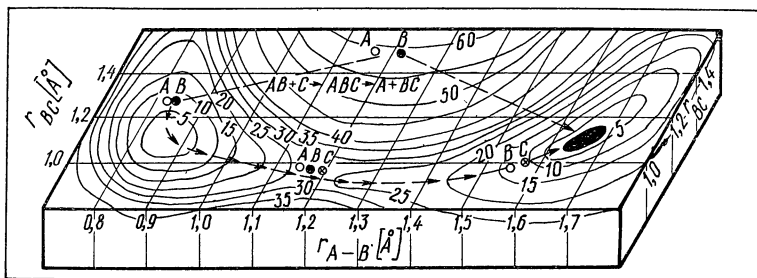


Рис. 13. Трехмерная схема реакции с образованием переходного комплекса  $AB + C \rightarrow A \dots B \dots C \rightarrow A + BC$ . Верхняя пунктирная линия означает такой путь реакции, при котором молекула АВ сначала распадается на отдельные атомы, а затем атом В реагирует с атомом С.

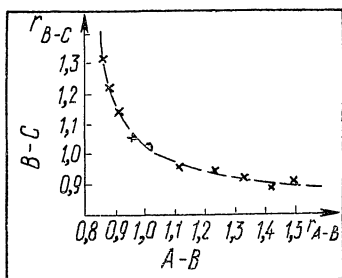


Рис. 14. Путь реакции. Длина графика — это и есть координата реакции.

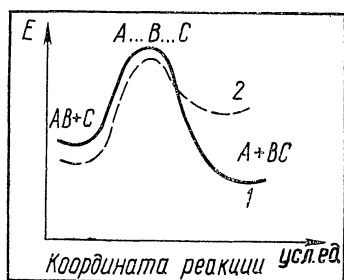


Рис. 15. Разрез пути экзотермической (1) и эндотермической (2) реакций. Энергия откладывается по оси ординат. По оси абсцисс — координата реакции в условных единицах, например в единицах длины (см) графика пути реакции.

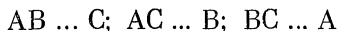
барьер активации из всех возможных. График перехода (рис. 14) и будет путем реакции. Можно получить разрез его, если отложить (рис. 15) по оси ординат значение потенциальной энергии, а по оси абсцисс длину графика — так называемую координату реакции. Каждой точке графика (пунктирной линии) отвечает определенная энергия, а значение  $E$  на перевале — энергия активации.

Разность между начальным и переходным состояниями (высоту «перевала») находят с помощью полуэмпирического метода (Х. Эйринг и М. Поляни). Суть его состоит

в том, что по оси абсцисс откладывается расстояние  $B-C$ , по оси ординат  $A-B$ . Каждому расстоянию отвечает определенная величина потенциальной энергии. Ее можно отложить по вертикальной оси. На рисунке проведены линии, все точки каждой линии соответствуют одной и той же энергии. Чем выше энергия, тем выше по вертикальной оси располагаются линии равной энергии. Полученная диаграмма (рис. 13) напоминает две горные долины и перевал на макете, изображающем местность.

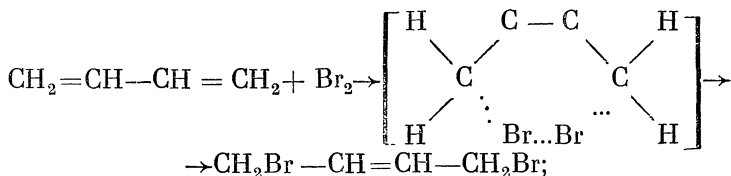
Реакция протекает через такие конфигурации, которые соответствуют наименьшей энергии. Определение этих состояний напоминает выбор наиболее выгодного пути через горный перевал (нижняя пунктирная кривая на рис. 13). Наилучшим будет тот, следуя по которому путник пройдет по точкам, имеющим наименьшую высоту. Переходный комплекс преодолевает наименьший

в том, что для системы из атомов А, В и С рассматривают поочередно сочетания:

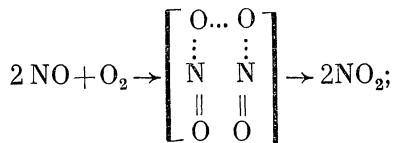


Полную потенциальную энергию молекул АВ, АС и ВС находят из спектроскопических данных. Энергия конечного состояния в зависимости от протекания реакции может оказаться и выше и ниже начального состояния. Уровень энергии у конечных продуктов будет ниже, чем у исходных, если реакция экзотермическая (кривая 1, рис. 15), и, наоборот, выше, если реакция сопровождается поглощением энергии (кривая 2, рис. 15).

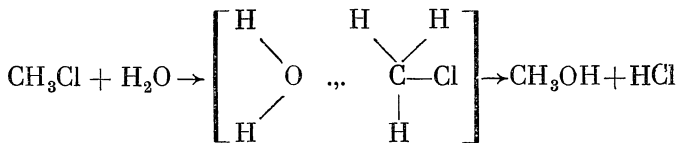
Расположение атомов в переходном комплексе (конфигурация комплекса) в большинстве случаев известно лишь приблизительно. На схемах показано вероятное расположение атомов в переходных комплексах некоторых реакций, например присоединение брома к бутadiену:



окисление оксида азота (II):



гидролиз хлористого метила:



Переходный комплекс не следует путать с промежуточными продуктами. В молекулах промежуточного продукта расстояния между атомами остаются неизменными,

в то время как в переходном комплексе расстояние между атомами, непосредственно участвующими в химическом превращении, непрерывно изменяется при «движении» комплекса вдоль координаты реакции.

## ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

С точки зрения теории переходного состояния к мономолекулярным реакциям следует отнести такие, в которых переходным является состояние, возникшее из одной молекулы. Рассматривать химические процессы, в элементарном акте которых участвует лишь одна молекула (радиоактивный распад), можно с двух точек зрения.

Можно предположить, что распад данной молекулы — событие индивидуальное, не зависящее от распада других молекул, и не связано с состоянием окружающих эту молекулу частиц. И можно считать, что в создании активированного переходного состояния участвуют другие молекулы.

Первый подход вполне справедлив, например, при рассмотрении радиоактивного превращения атомов. Вероятность того, что молекула просуществует до какого-то

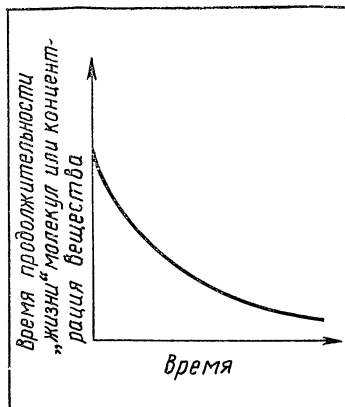


Рис. 16. Концентрация вещества со временем уменьшается. Вероятность того, что молекула «доживет» до отдаленного времени, приближается к нулю по мере того, как время стремится к бесконечности.

момента времени, определяется величиной интервала времени. Вероятность существования молекулы в момент отсчета равна единице (ведь в данный момент она существует, иначе о ней не было бы и речи), а вероятность «прожить» бесконечно большой отрезок времени равна нулю. Кривая, описывающая вероятность того, что молекула не подвергнется распаду (рис. 16), асимптотически приближается к нулю. Вероятность для одной молекулы «прожить» время  $t$  равно  $e^{-kt}$ . Из начальных  $n_0$  молекул к моменту  $t$  в среднем останется:

$$n = n_0 e^{-kt}$$

Это соотношение хорошо совпадает с уравнением для реакции первого порядка. Следовательно, мономолекулярная реакция должна описываться уравнением первого порядка.

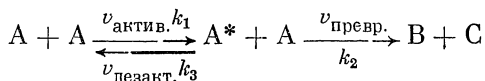
Однако в других случаях такой подход не всегда справедлив. Очень часто скорость мономолекулярных реакций зависит от температуры (хотя она и не входит в написанное выше уравнение). Зависимость от температуры означает, что превращение связано с активацией молекул. С самого начала, как только была обнаружена эта зависимость, возникли трудности в объяснении, каким образом молекула активизируется. Ведь если активация происходит при столкновении и одна молекула передает другой часть энергии, то реакция должна подчиняться уравнению второго порядка, так как число столкновений пропорционально квадрату концентрации. Фактически же мономолекулярные реакции подчиняются уравнению первого порядка. Этому противоречию долго искали объяснение. Предполагалось даже, что причина активации — тепловое излучение стенок реакционного сосуда, но такое предположение экспериментально не подтвердилось.

В 1922 г. Г. Линдеман высказал идею о том, что активизирующие столкновения могут привести все же к мономолекулярной реакции, подчиняющейся уравнению первого порядка. Эта идея непосредственно связана с теорией переходного комплекса. Механизм процесса включает следующие этапы. На первой стадии так же как в случае бимолекулярных реакций, происходит столкновение молекул, в результате которого одна из них приобретает энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера реакции. Такое превращение совершается не сразу. Некоторое время молекула находится в активированном состоянии и, по существу, представляет собой переходный активированный комплекс из одной молекулы. В этом принципиальное отличие мономолекулярных реакций от бимолекулярных. Промежуток времени между активизирующим столкновением и последующим превращением молекулы — переходного комплекса необходим для перераспределения энергии внутри молекулы и сосредоточения в том месте и на той связи, которая подлежит разрыву.

Молекула-активированный комплекс может и не успеть превратиться в конечные продукты, а, столкнув-



шись с неактивными молекулами, растерять свою энергию. Все зависит от соотношения скоростей активации, превращения в конечные продукты и дезактивации:



Эта схема напоминает схему последовательных реакций. Активированные молекулы  $A^*$  находятся в равновесии с неактивированными. Их концентрации должны быть согласно закону действия масс пропорциональны. Активированные молекулы следует рассматривать как неустойчивый промежуточный продукт, к концентрации которого можно применить принцип стационарного состояния, когда изменение концентрации активированных частиц  $A^*$  не происходит:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*] - k_3[A^*][A] = 0;$$

отсюда:  $k_1[A]^2 = k_2[A^*] + k_3[A^*][A];$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2 + k_3[A]}$$

Скорость превращения молекул  $A$  в конечные продукты зависит от количества активных молекул, т. е. пропорциональна их концентрации:

$$\nu_{\text{превр.}} = \frac{d[A]}{dt} = k_2[A^*]$$

Подставим вместо  $A^*$  выражение, взятое из предыдущего равенства, получаем:

$$\nu_{\text{превр.}} = k_2 \left\{ \frac{k_1[A]^2}{k_2 + k_3[A]} \right\} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_3[A]}$$

Если скорость превращения активированных молекул по сравнению с двумя другими ( $\nu_{\text{акт.}}$  и  $\nu_{\text{дезакт.}}$ ) невелика, то именно эта стадия будет сдерживать весь процесс, т. е. являться лимитирующей стадией всего процесса. Наблюдаемая скорость распада молекул  $A$  в таком случае равна скорости  $\nu_{\text{превр.}}$ . Раз скорость дезактивации

$v_{\text{дезакт.}} = k_3 [A] [A^*]$  много больше скорости распада  $v_{\text{превр.}}$  ( $v_{\text{превр.}} = k_2 [A^*]$ ), то можно пренебречь величиной  $k_2$  по сравнению с  $k_3 [A]$ . Тогда скорость превращения станет прямо пропорциональна концентрации молекул в первой степени:

$$v_{\text{превр.}} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_3 [A]} = k' [A],$$

где  $k' = (k_2 k_1 / k_3)$ . Таким образом, скорость образования конечных продуктов реакции прямо пропорциональна концентрации исходных молекул, т. е. реакция имеет первый порядок.

Правда, при небольших концентрациях  $A$  величина распада  $k_2 [A^*]$  может оказаться больше  $k_3 [A] [A^*]$ . В этом случае, пренебрегая величиной  $k_3 [A]$ , получаем второй порядок реакции:

$$v_{\text{превр.}} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_2} = k_1 [A]^2$$

Следовательно, константа скорости, вычисляемая по первому порядку, должна падать с уменьшением концентрации реагирующего вещества.

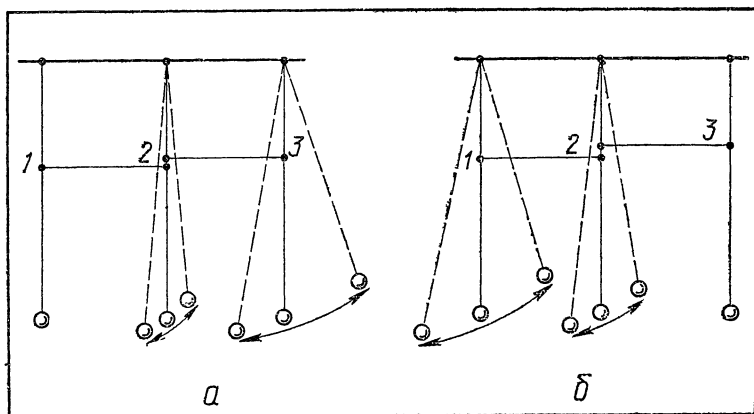


Рис. 17. Энергия колеблющихся маятников передается от одного к другому благодаря связывающим их нитям. В сложных молекулах энергия колебания может передаваться с одной связи на другую, например со связи 2 — 3 (а) на связь 1 — 2 (б).

Следует заметить, что ко времени создания рассматриваемой теории подобная зависимость была неизвестна, но затем специально проведенные исследования подтвердили существование такой зависимости. Изучение реакций в газах показало, что при очень малом давлении газа молекулярная реакция ведет себя как бимолекулярная. В этих условиях среднее время между столкновением есть величина того же порядка, что и продолжительность активного состояния молекулы. Процесс активации за счет столкновений является медленным и начинает определять общую скорость. Этот механизм не единственный.

В сложных молекулах возможно такое перераспределение энергии между связями, при котором энергия сосредоточивается на какой-либо одной связи. Тогда в молекуле происходит разрыв этой связи и химическое превращение осуществляется совершенно независимо от числа молекул и характера столкновения их с другими молекулами. Перераспределение энергии между связями можно иллюстрировать аналогией — колебание двух связанных маятников (рис. 17).

## РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

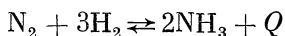
До сих пор мы рассматривали реагирующие вещества в состоянии, далеком от равновесия, и поэтому обращали внимание только на практически необратимые процессы. Однако по мере развития реакции состояние химической системы приближается к равновесному, в котором скорости прямого и обратного процессов равны друг другу. Химическое взаимодействие при этом не прекращается, но концентрация веществ, участвующих в нем, перестает изменяться. Результаты нарушения равновесия в такой системе определяются принципом Ле Шателье. Суть его состоит в том, что система, будучи выведена из равновесного состояния, стремится вернуться в него. Принцип Ле Шателье гласит: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производится какое-либо внешнее воздействие, то в системе начинается процесс, стремящийся ослабить или нейтрализовать прямой результат воздействия.

Рассмотрим, например, систему вода — пар. Сообщим системе некоторое количество теплоты. Прямым результатом этого будет повышение температуры, но в системе

усиливается испарение, требующее затраты теплоты. Если теплоту не подводить извне, то процесс испарения приводит к охлаждению. Система, таким образом, отвечает на внешнее воздействие процессом, который в какой-то мере нейтрализует это воздействие.

Испарение и конденсация — физические процессы, но принцип Ле Шателье вполне применим к любым изменениям состояния равновесных химических систем. В этом случае, меняя концентрации реагирующих веществ, давление, температуру и т. д., переводят систему в новое состояние. Так как скорость прямого и обратного процессов изменяется неодинаково, то, зная, как меняются скорости, можно управлять процессом.

Рассмотрим смесь, состоящую из азота, водорода и аммиака. Образование аммиака сопровождается выделением теплоты:



Если отнимать от равновесной системы теплоту, то начнется процесс, который связан с выделением теплоты — в данном случае это будет реакция образования аммиака. Следовательно, охлаждение равновесной смеси сместит равновесие в сторону образования аммиака, а нагревание, напротив, сдвинет его в сторону образования исходных продуктов, т. е. водорода и азота.

Эндотермические реакции протекают более полно при повышении температуры, а экзотермические — при понижении температуры. Не следует ли поэтому, что на химических заводах, производящих аммиак, надо вести синтез аммиака при как можно более низкой температуре: ведь тогда равновесная смесь будет содержать наибольший процент нужного продукта? В этом рассуждении мы упустили из виду скорость, с какой достигается благоприятное равновесие. Действительно, аммиака получится много, но ждать этого момента придется так долго, что практическое использование реакции потеряет смысл.

Очевидно, необходимо сочетать условия, в которых равновесие смещено в нужную сторону, с условиями, в которых равновесие достигается быстро. Значит, надо ускорять наступление равновесия<sup>1</sup>. Другим важным фактором, позволяющим управлять равновесными состояниями

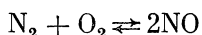
---

<sup>1</sup> В данной реакции это достигается применением катализаторов.

ми, является давление, которое широко использует химическая промышленность. Влияние давления можно предвидеть также на основании принципа Ле Шателье. Из него следует:

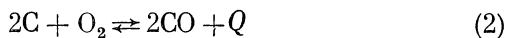
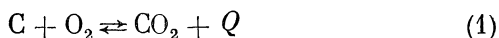
1. В газообразных средах изменение давления в системе вызывает сдвиг состояния равновесия реакций в направлении, препятствующем изменению давления. Так как давление в системе прямо пропорционально числу молекул в единице объема, то в газообразной среде повышение давления вызывает сдвиг равновесия в направлении уменьшения числа молекул в ней, а понижение давления — в обратном направлении. Например, повышение давления в системе:  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ , находящейся в состоянии равновесия, сдвинет его в направлении образования  $\text{CO}_2$ .

2. Изменение давления не сказывается на состоянии динамического равновесия в газообразной среде в тех случаях, когда число молекул в правой и левой части уравнения реакции одинаково, например:



3. Изменение давления не сказывается на состоянии динамического равновесия в твердых и жидких системах, так как эти системы несжимаемы.

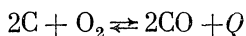
4. При определении направления сдвига состояния химического равновесия под влиянием давления, когда одно из веществ смеси находится в жидком или твердом состоянии, следует учитывать только количество молекул веществ, находящихся в газообразном состоянии. Например, реакции горения углерода:



где углерод (уголь) в твердом состоянии, различно зависят от изменения давления в системе. В первом случае давление не влияет на химическое равновесие, так как количество газообразных молекул в правой и левой части уравнения одинаково. Следовательно, тот объем, который занимал до реакции кислород, будет заполнен молекулами оксида углерода (IV). Во второй реакции повышение давления вызывает распад оксида углерода (II) на углерод и кислород, а в третьей — на углерод и оксид угле-

рода (IV). В (2) и (3) реакциях продукты в виде газов занимают объем, в два раза больший, чем исходные газообразные вещества. И хотя количество угля в одном случае в два раза больше, чем во втором случае, это не влияет на ход реакции, так как при увеличении давления уголь не сжимается.

Обратите внимание, что теплота во время образования CO по второму и третьему пути изменяется противоположно. В одном случае теплота выделяется, а в другом поглощается. Если процесс проводить так, чтобы теплота в системе нарастала, то в реакции:



сообщение теплоты вызовет усиление обратного процесса — распада оксида углерода (II) на уголь (сажу) и кислород. В случае же образования CO из угля и оксида углерода (IV) сообщение теплоты способствует прямому процессу.

5. Сообщение теплоты системе усиливает эндотермические процессы и сдвигает равновесие в сторону веществ, образование которых требует расхода теплоты.

6. Так как катализаторы не изменяют запаса энергии исходных веществ и продуктов реакции, то их присутствие не сказывается на состоянии динамического равновесия системы. Катализаторы могут только ускорять достижение состояния химического равновесия, но не вызывают его сдвига.

Рассмотрим ту же реакцию образования аммиака. Если обратить внимание на число молекул азота, водорода

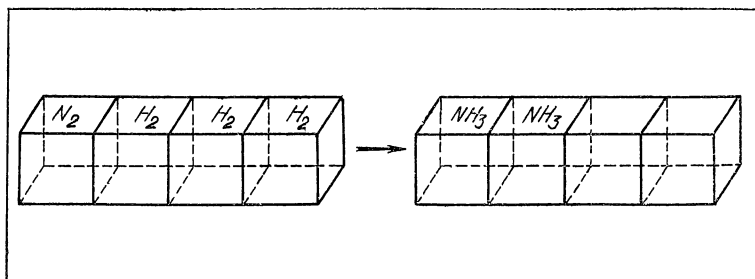
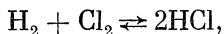


Рис. 18. Из четырех единиц объема, занимаемых азотом и водородом, образуется две единицы объема аммиака. Давление в системе, следовательно, падает в два раза.

и аммиака, принимающих участие в реакции, то видно (рис. 18), что из четырех молекул (одна азота и три водорода) получается две (две молекулы аммиака). Отсюда вытекает, что плотность газовой системы должна уменьшаться в результате реакции. Значит, если на систему оказывают давление (сжимают газы — увеличивают их плотность), то система ответит на это внешнее воздействие процессом, уменьшающим плотность, т. е. именно образованием аммиака. Наоборот, при понижении давления (при уменьшении плотности газовой смеси) можно ожидать более полного протекания реакции разложения аммиака на азот и водород потому, что реакция разложения увеличивает число молекул в смеси, т. е. повышает плотность, компенсируя этим внешнее воздействие. Итак, для сдвига равновесия в сторону образования аммиака целесообразно применять катализаторы и повышать давление — вывод, который следует сделать на основании теоретических соображений<sup>1</sup>.

То, что мы получили на примере аммиака, имеет общее значение. Если реакция сопровождается уменьшением объема, то повышение давления будет смещать равновесие в сторону образования конечных продуктов, если в итоге реакции объем увеличивается, то давление сместит равновесие в сторону образования исходных веществ. Если объем не изменяется, как, например:



то давление не будет оказывать влияния на положение равновесия<sup>2</sup>.

### КАТАЛИЗ

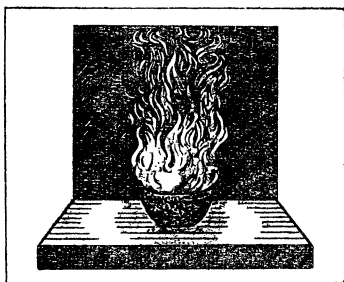
Впечатление, которое производили химические превращения на первых наблюдателей определялось удивительным различием между свойствами исходных и конечных веществ, т. е. прежде всего качественными изменениями. Дерево, сгорая, оставляло золу и дым. Брожение виноградного сока превращало его в вино и уксус. При нагревании руды с углем получали металл.

---

<sup>1</sup> Практика подтверждает правильность этих заключений. В производстве аммиака применяют давление  $10^8 \text{ н/м}^2$  (1000 атм) и пользуются специальными катализаторами.

<sup>2</sup> Предполагается, что изменяются только давление и объем, а температура остается постоянной.

Для решения практических задач выбирали те реакции, которые были удобнее, а это означало, что процесс должен совершаться не слишком медленно, но и не слишком быстро — его скорость должна лежать в известных пределах. Долгое время факторы, влиявшие на скорость, ускользали от внимания; среди таких факторов только температура, повышение которой явно ускорило реакции, имела практическое значение. В металлургии, химических производствах, виноделии редко применяли чистые вещества. Тонких методов анализа не знали вплоть до середины прошлого века, и нет ничего удивительного в том, что влияние катализаторов было обнаружено поздно (разработка теоретических представлений в катализе составляет достижение уже нашего времени).



*Рис. 19.* Реакция алюминия с иодом, инициируемая несколькими каплями воды.

Было замечено, что скорость химических реакций можно изменять (и в некоторых случаях значительно) с помощью веществ, состав которых не изменяется в результате реакции. Это явление называется катализом. Как правило, речь идет об ускорении химического превращения (положительный катализ), хотя наблюдались и случаи торможения (отрицательный катализ). Введение в смесь водорода и кислорода губчатой платины вызывает ускорение процесса так, что происходит взрыв. Несколько капель воды, внесенные в смесь иода с порошком алюминия, приводят к воспламенению смеси, к очень большому ускорению образования иодида алюминия (рис. 19). Это случаи положительного катализа. С другой стороны, окисление ненасыщенных соединений, входящих в состав каучука, тормозится добавками некоторых аминов. Это пример отрицательного катализа<sup>1</sup>. Знаменитый шведский химик Я. Берцелиус в 1836 г. опубликовал статью, в которой указал на ряд каталитических реакций. Особен-

<sup>1</sup> Отрицательный катализ часто сводится к прекращению цепной реакции, вызываемому добавлением веществ, взаимодействующих с радикалами. Эти вещества расходуются в процессе реакции, поэтому не являются катализаторами.



ностью таких реакций было ускорение, вызываемое присутствием веществ (катализаторов), легко отделяемых от продуктов реакции и пригодных для повторного использования. В настоящее время считается общепринятым такое определение: вещества, увеличивающие скорость реакции и выходящие из реакции в том же химическом составе, называются катализаторами.

Такое определение сразу наводит на мысль, что катализаторы каким-то образом принимают участие в процессе. Весь практический и теоретический опыт изучения катализаторов говорит, что катализатор — активный участник реакции. Скорость реакции можно изменить, повлияв на энергию активации, либо изменив взаимное пространственное расположение реагирующих молекул — сделав его более благоприятным для развития реакции. Катализаторы оказывают воздействие на оба фактора. Чаще всего катализатор уменьшает энергию активации процесса, но бывают случаи, когда энергия активации остается неизменной, а катализатор влияет лишь на пространственное расположение частиц.

Снижение энергии активации обусловлено тем, что промежуточные стадии (рис. 20) каталитической реакции

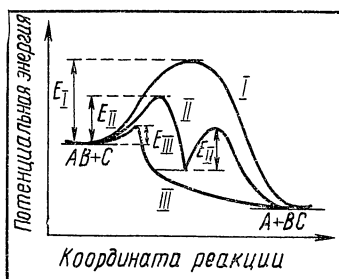


Рис. 20. Изменение энергии в системе вдоль пути реакции  $AB + C \rightarrow A + BC$ :

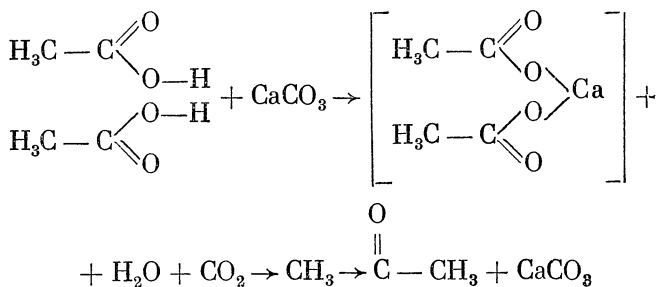
I — некатализируемая реакция ( $E_I$  — энергия активации); II — катализатор образует промежуточный продукт с компонентами реакции ( $E_{II}$  и  $E_{IV}$  — энергии активации на отдельных стадиях каталитического процесса); III — катализатор не образует устойчивого промежуточного соединения, но входит в состав активного комплекса и снижает энергию активации реакции  $E_{III}$ .

отличаются от стадий, через которые проходит процесс в отсутствии катализатора, и характеризуются меньшей энергией активации. При разложении промежуточных продуктов катализатор регенерируется и затем вновь входит в реакцию. Катализатор одинаково воздействует на константу скорости как прямой, так и обратной реакции: поэтому он ускоряет наступление равновесия. Если же равновесие наступило, то катализатор не может вывести систему из этого состояния равновесия. Воздействие катализатора на прямую и обратную реакции обусловлено тем, что он входит в

состав промежуточных продуктов; природа их представляет поэтому большой интерес. Можно сказать, что промежуточные состояния являются одной из центральных проблем современной науки о катализе.

Я. Берцелиус не знал законов химической кинетики и химического равновесия, и природа действия катализаторов ему была неясна. Он полагал, что существует особая «каталитическая сила», скрытая в таинственных ускорителях, а катализ есть проявление этой силы. Я. Берцелиус заблуждался: «каталитической силы» нет, но реакции, которые называли каталитическими, на самом деле ускоряются катализаторами. Позже русский химик А. И. Ходнев объяснил механизм действия катализаторов образованием «парных соединений»; это был уже крупный шаг вперед в область теории катализа. Вместо «каталитической силы» в науку было введено представление о промежуточных соединениях катализатора с реагирующим веществом.

В некоторых, к сожалению, немногочисленных случаях состав и свойства промежуточных продуктов удастся установить. Например, карбонат кальция играет роль катализатора в реакции разложения уксусной кислоты на ацетон, воду и оксид углерода (IV). Промежуточным продуктом в каталитической реакции оказывается ацетат кальция. При этом получают ацетон и карбонат кальция:



Катализатор  $\text{CaCO}_3$  входит в реакцию и выходит из нее, сохраняя тот же химический состав. Промежуточным продуктом является ацетат  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Н. И. Кобозев с сотрудниками изучили состав и свойства промежуточных продуктов, получающихся при раз-

ложении пероксида водорода под действием ионов хроматов и молибдатов. Систематические исследования состава и кинетических свойств промежуточных продуктов в реакции разложения пероксида водорода были выполнены Г. А. Богдановым и его сотрудниками. Они выделили ряд пермолибдатов, первольфроматов и перхроматов и установили, что константы скорости разложения этих промежуточных веществ совпадают с константами скорости каталитических реакций.

Во многих реакциях промежуточные продукты не удается изолировать, они оказываются или очень непрочными, или связанными с поверхностью катализатора (поверхностные соединения). Трудности в изолировании нестойких веществ приводят к выводу, что наиболее точным определением катализатора будет определение (Г. К. Боресков), согласно которому катализатор — это вещество, влияющее на переходный комплекс реакции. Действительно, независимо от того, можно или нельзя изолировать промежуточный продукт, катализатор всегда вмешивается в реакцию, так или иначе изменяя состояние переходного комплекса, и поэтому приведенное определение является наиболее общим.

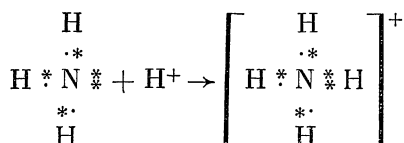
Катализ делят на гомогенный, в котором агрегатное состояние катализатора и реагирующих веществ одно и то же, и гетерогенный, в котором оно неодинаково. Обширная и интересная область гомогенного катализа объединяет явления, происходящие в растворах под влиянием кислот и щелочей, — так называемый кислотно-основной катализ. Установлено, что присоединение протона к молекулам различных веществ часто активизирует их и приводит к перераспределению химических связей внутри молекул, а затем и к ее химическому превращению. Аналогичные эффекты наблюдаются и при отнятии протона.

С точки зрения современной теории кислот и оснований (по Бренстеду), кислота — соединение, отдающее протон, а основание — соединение, присоединяющее протон. Например, катион  $\text{NH}_4^+$ , способный диссоциировать так:



есть кислота, а молекула аммиака — основание, так как азот в этой молекуле может присоединять протон благода-

ря неподеленной электронной паре (отмечено парой звездочек):



Активными катализаторами во многих реакциях гомогенного катализа (окисления, разложения пероксида водорода, полимеризации, синтезе спиртов и др.) являются комплексные соединения переходных металлов особенно меди, железа, кобальта, ванадия и т. д. Высокой каталитической активностью обладают аминные комплексы меди, железа и других металлов.

В природе катализаторы выполняют самые ответственные функции. Комплексное соединение кобальта — витамин В<sub>12</sub> необходим для процессов кроветворения; металлопорфирины железа входят в состав гемоглобина, ферментов, каталазы, пероксидазы и др. Комплексные соединения катализируют реакции окисления, гидролиза, декарбоксилирования и полимеризации и вызывают цепные реакции окисления (Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, А. Е. Шилов). Механизм их действия не всегда ясен и одинаков в различных реакциях.

Важным общим свойством катализаторов является избирательность действия. Это способность их ускорять особенно интенсивно одну реакцию или группу реакций определенного типа. Биологические катализаторы (ферменты) обладают резко выраженной избирательностью и действуют специфически на узкий круг реакций<sup>1</sup>. Избирательность (селективность) технических катализаторов выражена менее резко, чем биологических, и повышение уровня селективности составляет предмет постоянных забот специалистов. Введение малых количеств определенных веществ (активаторов) в состав катализатора часто улучшает избирательность.

В области гетерогенного катализа важную роль играют процессы адсорбции и диффузии. Вещество, находящееся на поверхности твердого катализатора, удерживается на ней силами различной природы. Непрочно адсорби-

<sup>1</sup> См.: Н и к о л а е в Л. А. Биокатализаторы и их модели. М., 1968,

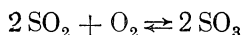
руется, например воздух на поверхности стекла. Более прочная связь между поглотителем (адсорбентом) и поглощаемым веществом (адсорбатом) имеет характер химической связи. Ее образование сопровождается перекрыванием электронных облаков атомов адсорбента и адсорбата: водород — на палладии, кислород — на активированном угле и т. д. Для этого процесса (хемосорбции) типично наличие активационного барьера — энергии активации. Количество хемосорбированного вещества увеличивается с ростом температуры (в определенных пределах). Для явлений катализа на границе раздела фаз (чаще всего на границе твердый катализатор — газ или жидкость) особенно важную роль играет именно хемосорбция, значительно изменяющая химическую активность адсорбированных частиц.

Другой фактор, действующий в процессах гетерогенного катализа, — это диффузия. Даже такой, казалось бы простой процесс, как растворение твердого тела в жидкости, определяют во многих случаях диффузией. Если жидкость находится в покое, то на поверхности растворяющегося тела (кристаллы соли) возникает тонкий слой насыщенного раствора. По мере того как вещество из этого слоя диффундирует в массу жидкости, твердое тело растворяется. В гетерогенном катализе процесс превращения исходных веществ в конечные зависит от скорости, с которой вещества поступают на поверхность катализатора, от активности катализатора и от скорости, с какой продукты реакции удаляются с поверхности.

Гетерогенный катализ представляет собой многостадийный процесс, а скорость превращения, состоящего из нескольких последовательных стадий, определяется скоростью самого медленного этапа. Для измерения скорости гетерогенного процесса необходимо добиться того, чтобы каталитическая стадия была самой медленной стадией реакции. Поэтому когда на практике используют катализаторы, то стремятся энергичным перемешиванием устранить влияние диффузии. С другой стороны, в гетерогенных реакциях процесс может затормозиться из-за недостаточно быстрого удаления продуктов. Это важное обстоятельство всегда учитывают при техническом применении гетерогенных каталитических реакций.

Вещества, подавляющие активность катализатора, носят название каталитических ядов. Их действие чаще все-

го наблюдается в гетерогенном катализе. Так, даже очень малые количества сероводорода, ацетилена или кислорода могут резко понизить активность платины в реакции окисления оксида серы (IV):



Тот факт, что яд, взятый даже в очень малом количестве, может прекратить работу большой массы катализатора, указывает на то, что далеко не вся поверхность гетерогенного катализатора фактически принимает участие в катализе. Есть и другие опытные данные, свидетельствующие о большой степени неоднородности поверхности обычных катализаторов. Поэтому предполагают, что каталитический процесс разветвляется в основном на небольшом числе активных участков поверхности, так называемых активных центрах. Понятие активного центра в первую очередь относится к твердым катализаторам, так как поверхность жидкости однородна и жидкие катализаторы не обнаруживают столь высокой чувствительности к ядам.

Для кристаллических катализаторов, характеризующихся правильным пространственным расположением частиц, прочно удерживающихся друг около друга, были установлены закономерности, связывающие расстояния между атомами в превращаемой молекуле с расстоянием и геометрическим расположением частиц катализатора. Эти закономерности составляют содержание теории мультиплетов А. А. Баландина. Согласно этой теории места, к которым прикрепляются превращаемые молекулы, расположены на поверхности катализатора геометрически правильно, соответственно расположению атомов в кристаллической решетке. Если около одного такого места, или активного центра, закрепляются два атома, то между ними может возникнуть химическая связь; в свою очередь связь этих атомов с другими атомами за счет этого значительно ослабевает. В результате создаются предпосылки для химического превращения. Например, реакция отнятия водорода от спирта (реакция дегидрирования) схематически может быть изображена так, как это показано на рисунке 21. Очевидно, что каталитический эффект зависит от соотношения расстояний между активными центрами и атомами в молекуле спирта.

Академик А. А. Баландин предположил, что в тот момент, когда молекулы соприкасаются с поверхностью

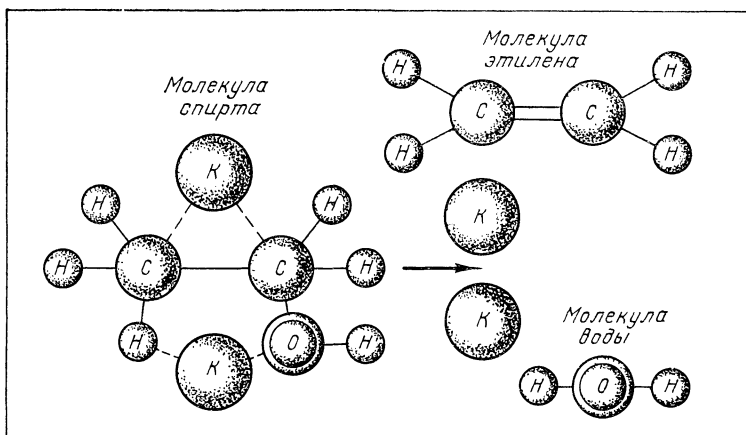


Рис. 21. Механизм дегидратации спирта (этанол). Молекула спирта притягивается к двум атомам на поверхности катализатора. В молекуле этанола связи между атомами, притягивающимися к различным атомам катализатора (К), ослабевают, а атомы молекулы, притягивающиеся к одному и тому же атому катализатора, соединяются друг с другом. Молекула этилового спирта распадается на отдельные молекулы воды и газа этилена.

катализатора, атомы вещества, притягивающиеся к одному и тому же атому катализатора, объединяются в новую молекулу. Атомы же, притягивающиеся к различным точкам катализатора, расходятся, связи между такими атомами ослабевают и рвутся. Основная идея этой теории заключается в допущении структурного соответствия между расположением атомов в кристаллах катализатора и расположением атомов в молекулах реагирующих веществ.

Опыт показал, что для реакций дегидрирования пригодны в качестве катализаторов лишь те металлы, на поверхности которых атомы расположены в виде сетки из квадратов или равносторонних треугольников. При этом расстояние между атомами должно лежать в пределах  $(2,5 \div 2,8) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Сложные реакции могут быть следствием наложения молекулы одновременно на большое число активных центров, например на 4 или даже 6.

Н. И. Кобзев, исследуя сильно разведенные слои каталитически активных веществ на инертных носителях,

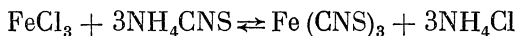
пришел к заключению, что лишь сочетание определенного (обычно небольшого) числа частиц катализатора (ансамбль) способно проявлять каталитическую активность. Отдельные ансамбли на поверхности твердого катализатора не могут соединяться друг с другом, потому что поверхность катализатора неоднородна и частицы вещества не могут беспрепятственно двигаться по ней. Их движение ограничено лишь небольшой частью поверхности, которую Н.И.Кобзев назвал областью миграции.

Теории, связывающие электронные свойства твердых тел с их каталитической активностью, интенсивно разрабатывались в последние годы (Ф. Ф. Волькенштейном, К. Хауффе и др.). Основная идея электронной теории катализа заключается в предположении, что, во-первых, между катализатором-полупроводником и реагирующими веществами происходит обмен электронами, благодаря которому хемосорбированные атомы и молекулы удерживаются на поверхности катализатора, а во-вторых, на реагирующих частицах возникают заряды, облегчающие реакцию.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

### Закон действия масс. Химическое равновесие

**Техника выполнения опыта.** В небольшой химический стаканчик налейте разбавленный раствор хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$  и разбавленный раствор роданида аммония. Полученный слегка окрашенный раствор разделите на четыре части. Одну оставьте для сравнения, а к другим прилейте соответственно концентрированный раствор  $\text{FeCl}_3$ , концентрированный раствор  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , концентрированный раствор (или небольшое количество кристалликов)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Наблюдайте изменение окраски, происходящее в пробах. Объясните, в какую сторону в том или ином случае сдвигается равновесие реакции:



**Пояснение к опыту.** В этой реакции только одно сильно окрашенное вещество — роданид железа, поэтому усиление окраски раствора свидетельствует о сдвиге равновесия в сторону образования этого вещества.

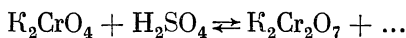


## Применимость закона действия масс к ионным процессам

**Техника выполнения опыта.** К разбавленному раствору гидроксида аммония прибавьте одну каплю фенолфталеина, а затем несколько кристалликов хлорида аммония. Объясните изменение окраски.

К разбавленному раствору уксусной кислоты прибавьте две капли раствора лакмуса (или опустите лакмусовую бумажку), а затем бросьте в раствор щепотку ацетата натрия. Снова определите цвет лакмуса.

К разбавленному раствору хромата калия прилейте немного серной кислоты. Объясните изменение цвета и закончите уравнение реакции:



**Пояснение к опытам.** Приведенные опыты иллюстрируют применимость закона действия масс к ионным равновесиям в растворе. В случае гидроксида аммония и уксусной кислоты добавка одноименного иона уменьшает степень электролитической диссоциации. Изменение кислотности среды в случае солей хромовых кислот приводит к их обратимому переходу: хроматы окрашены в желтый цвет, а дихроматы — в оранжевый. Добавка к раствору дихромата щелочи вызывает его переход обратно в хромат и появление желтой окраски.

### Пример гетерогенного катализа.

#### Разложение пероксида водорода оксидом марганца (IV)

**Техника выполнения опыта.** К щепотке  $\text{MnO}_2$ , помещенной в длинный узкий цилиндр емкостью 300—500 мл, приливают 20—30 мл 10-процентного раствора пероксида водорода. Наблюдается бурное разложение пероксида, сопровождающееся выделением кислорода. Тлеющая лучинка, опущенная в цилиндр, ярко вспыхивает.

**Пояснение к опыту.** В данном примере катализатор и компоненты реакции  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  находятся в разных агрегатных состояниях. Катализатор — твердое вещество, пероксид и вода — жидкости, а кислород — газ.

Процесс можно охарактеризовать количественно и определить изменение скорости при расходовании реагента. Для этого наливают пероксид водорода в широкую

пробирку с оксидом марганца. Пробирку затыкают пробкой, сквозь которую пропущена стеклянная трубка, соединяющая каталитический «реактор» с мерной бюреткой, цилиндром и т. д. Выделяющийся кислород будет вытеснять воду, и по количеству кислорода за единицу времени легко определить параметры процесса.

В этом случае можно определить, меняется ли скорость образования кислорода по мере расходования пероксида, изменяется ли скорость реакции при встряхивании, какую роль при гетерогенном катализе играет диффузия.

### **Пример гомогенного катализа. Образование промежуточных продуктов при каталитическом разложении пероксида водорода**

**Техника выполнения опыта.** В большой (на 0,8—1 л) стакан вливают раствор хромата калия: концентрацию следует подобрать такой, чтобы раствор был окрашен в светло-желтый цвет (цвет жидкого чая). Из пипетки приливают к хромату 1—2 мл 3-процентного раствора пероксида водорода. Раствор приобретает фиолетово-коричневый цвет, через две-три минуты начинается выделение пузырьков кислорода. При слабом подогревании процесс идет быстрее и выделение кислорода наблюдается вполне отчетливо. После того как промежуточный продукт, окрашенный в коричнево-фиолетовый цвет, полностью разложится, раствор снова делается светло-желтым.

**Пояснение к опыту.** Следует избегать избытка пероксида водорода, так как разложение может затянуться и опыт будет менее демонстративным.

## СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

### ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА МОЛЕКУЛ

**М**олекулы состоят из атомов, соединенных силами химических связей. Эти силы возникают в результате взаимодействия электронов. Особенностью химических связей является их пространственная ориентация: соединяющиеся частицы располагаются так, что молекула приобретает вполне определенную геометрическую структуру. Если молекула состоит всего из двух атомов (например,  $H_2$ ), ее форма несколько напоминает гантель, если из трех, то возможны две конфигурации: линейная (все атомы размещены на одной прямой) и угловая (например  $CO_2$ ,  $H_2O$ ). Из четырех атомов можно образовать частицы, имеющие плоскую форму ( $AlBr_3$ ,  $ClF_3$ ) или форму тетраэдра ( $NH_3$ ). В молекуле метана, имеющей в своем составе пять атомов ( $CH_4$ ), четыре атома водорода расположены в углах правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. Молекула  $C_2H_6$  (восемь атомов) похожа на два связанных тетраэдра. Описывая эти структуры, мы обращаемся с атомами, как с шариками, соединяя их мысленно в том или другом порядке (рис. 22).

Такое представление о реальных физических частицах называется модельным. Если, например, деревянные или металлические шарики, имеющие размеры порядка сантиметра, соединить прочными стержнями, поместив один шарик в центре, а четыре других по углам тетраэдра, то получится модель молекулы типа  $CH_4$ . Желая приблизить модель к оригиналу, следует и размеры деталей подобрать так, чтобы шарик, изображающий атом углерода, был во

столько же раз больше шарика, изображающего атом водорода, во сколько углеродный атом больше водородного в действительности.

При изучении химии часто пользуются моделями молекул, в которых размеры шариков, изображающих атомы, подобраны так, чтобы отношения радиусов шариков равнялись отношениям радиусов соответствующих атомов, входящих в состав данной молекулы. Эти модели, выполненные из дерева, металла или пластмассы, дают правильное представление о действительных геометрических свойствах частиц и очень полезны не только в учебной, но и в научно-исследовательской работе (модели Стюарта — Бриглеба). На рисунке 23 показаны некоторые из таких моделей.

Может возникнуть вопрос о допустимости приемов моделирования. Не таит ли подобное упрощение каких-либо опасностей для исследователя: ведь атомы на самом деле не просто шарики, они представляют собой системы из движущихся электрических зарядов — ядер и электронов.

Моделирование в науке вполне допустимо, если ученый уверен, что на изучаемых свойствах его модели не

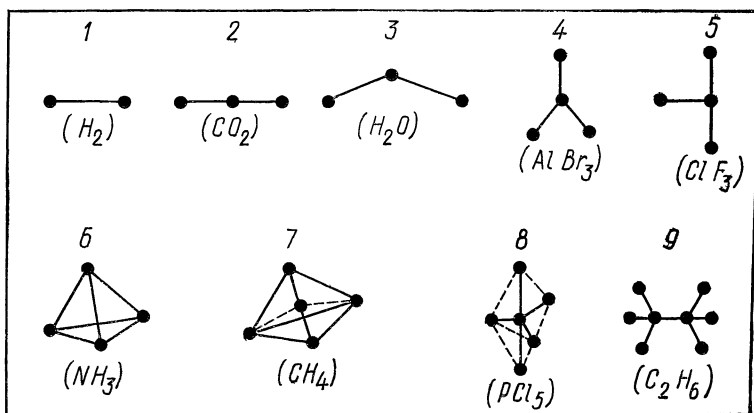


Рис. 22. Форма молекул:

1—гантелеобразная молекула из двух атомов, 2 и 3—молекулы, состоящие из трех атомов (линейная и угловая формы); 4, 5, 6—молекулы, состоящие из четырех атомов; 7—тетраэдрическая форма, содержащая пять атомов; 8—молекула из шести атомов, 9—молекула из восьми атомов, форма ее соответствует двум связанным тетраэдрам.

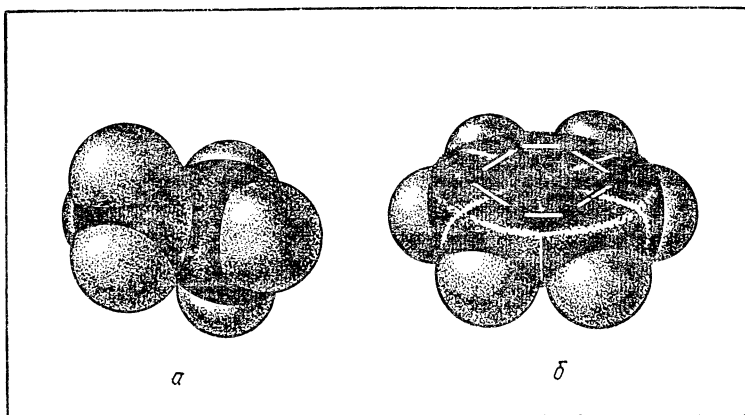


Рис. 23. Пространственные конфигурации молекул. Модели Стюарта — Бриглеба:

*a*—этан, *b*—бензол. Черные шары изображают атомы углерода; серые —водорода.

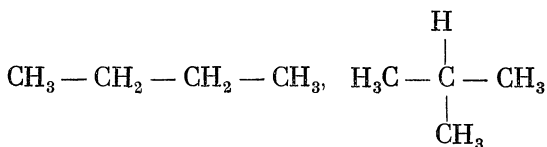
сказываются те особенности оригинала (реальной молекулы), которые он сознательно не учел. Структурная теория строения молекул, основы которой были заложены А. М. Бутлеровым, достигла больших успехов потому, что на геометрических свойствах молекул отражаются главным образом размеры атомов и углы между направлениями сил, соединяющих эти атомы. Размеры атомов и углы удалось во многих соединениях определить физическими методами.

В наши дни химики имеют ясное представление о геометрическом образе даже очень сложных частиц. В связи с этим возникает вопрос: в какой степени геометрическая форма молекулы влияет на ее реакционную способность? Влияние геометрических особенностей строения иногда выражено слабо, а иногда очень сильно в зависимости как от природы молекулы, так и от реакции, в которую она вступает.

### РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИЗОМЕРОВ

Возможность размещать атомы в молекуле различными способами лежит в основе явления, которое вошло в науку со времен А. М. Бутлерова под названием изомерии. Так, например, молекулу бутана  $C_4H_{10}$  можно построить

с соблюдением всех правил валентности двумя способами:

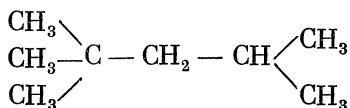


Оба углеводорода имеют одинаковый качественный и количественный состав, но различаются строением молекул: первый называется нормальным бутаном, второй — изобутаном. Они изомерны друг другу. Изомерия — чрезвычайно распространенное явление, и число изомеров у сложных молекул иногда выражается многими миллионами. Химические свойства изомеров хотя в общем и близки, все же неодинаковы, причем это различие в определенных случаях приобретает большое практическое значение.

Изомеры углеводородов отличаются друг от друга физическими свойствами (температурой кипения, плотностью и др.) и способностью к окислению. Изомер с прямой, неразветвленной цепью атомов окисляется легче. В технике устойчивость к окислению углеводородов моторного топлива (например, бензина) имеет большое практическое значение. Дело в том, что в цилиндрах карбюраторных двигателей (автомобильных или авиационных) пары бензина и воздух подвергаются сильному сжатию и воспламеняются искрой в тот момент, когда степень сжатия достигла определенного значения. Если горючая смесь воспламенится раньше, когда сжатие еще невелико, в моторе возникнут стуки и перебои и мощность его снизится. Преждевременное воспламенение может произойти вследствие наличия в бензине легко окисляющихся углеводородов. Поэтому состав углеводородов и форма их молекул играют важную роль в повышении мощности моторов, эффективности и экономичности работы двигателей. На всех бензоколонках водитель видит надписи «бензин-72», «бензин-76» или «бензин-93». Эти числа, называемые октановыми, имеют прямое отношение к форме молекул углеводородов. Углеводород гептан (нормальный гептан) состоит из молекул, в которых атомы углерода образуют простую, неразветвленную цепочку:



Гептан в смеси с воздухом воспламеняется легко, — бензин с такими свойствами не годился бы для наших автомобилей. С другой стороны, углеводород изооктан имеет сильно разветвленную цепь атомов углерода:



и окисляется труднее; если бы бензин вел себя, как этот углеводород, можно было бы не опасаться преждевременных вспышек в моторе. Обычные бензины не так плохи, как гептан, но и не так хороши, как изооктан. На специальных двигателях сравнивают свойства данного бензина со свойствами смесей гептана, с изооктаном и подбирают смесь, которая ведет себя точно так же, как изучаемый бензин.

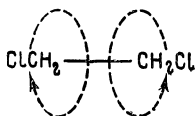
Процент изооктана в ней и будет равен октановому числу бензина, т. е. служить характеристикой его качества. Например, если бензин ведет себя так же, как смесь 76% изооктана и 24% гептана, то его октановое число равно 76 — это бензин-76.

Очень большими октановыми числами характеризуются так называемые ароматические или бензолные углеводороды, молекулы которых имеют замкнутое строение (атомы углерода в бензоле расположены по углам шестиугольника). В различных нефтях бензолные углеводороды часто содержатся лишь в относительно небольших количествах. Ценные качества ароматических углеводородов побудили химиков к поискам методов превращения соединений с открытой цепью атомов в соединения циклического строения. Зависимость реакционной способности молекулы от ее строения оказала влияние и на разработку новых методов синтеза в химии и химической промышленности.

Вот почему исследование строения и формы молекул представляет задачу, решение которой важно не только для теоретиков, но и для инженеров, технологов, врачей и других специалистов, работающих в различных областях прикладной химии.

## КОНФОРМАЦИИ И ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Вопрос о зависимости между химической активностью молекулы и ее формой осложняется интересной особенностью атомных групп, о которой до сих пор не было речи. Дело в том, что составные части молекулы могут вращаться вокруг связей. Так, например, в молекуле дихлорэтана группы  $\text{—CH}_2\text{—Cl}$  могут вращаться вокруг связи, соединяющей атомы углерода:



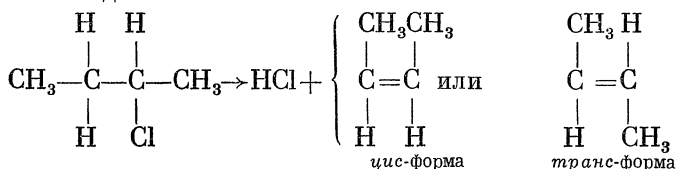
Следовательно, существует множество различных взаимных расположений (конформаций) этих групп и естественно поставить вопрос: какие же из них наиболее устойчивы? Нельзя думать, что энергия молекулы будет одинаковой для всех конформаций: ведь изменяя относительное положение хлора и водорода, мы изменяем и силы, действующие между электронами, образующими связи и между протонами несвязанных атомов. Теория и опыт показывают, что определенные конформации отличаются повышенной устойчивостью. Наибольшая устойчивость достигается, когда энергия взаимодействия несвязанных атомов и электростатическое отталкивание между электронами минимальны. Именно в таком состоянии и находится большинство молекул.

Минимальная энергия взаимодействия групп атомов в дихлорэтане соответствует расположению атомов, при котором взгляд воображаемого наблюдателя, направленный вдоль оси молекулы, видит все атомы водорода и хлора, т. е. они не «заслоняют» друг друга. Если же атомы размещены так, что они друг друга «заслоняют», то энергия их взаимодействия достигает наибольшей величины.

Другие конформации отвечают промежуточным значениям энергии. Предположим теперь, что от хлоропроизводного углеводорода отщепляется молекула хлороводорода и получается соединение с двойной связью — бутулен. Вокруг двойной связи вращение невозможно; поэтому, как видно из схемы, группы  $\text{CH}_3$  имеют возмож-



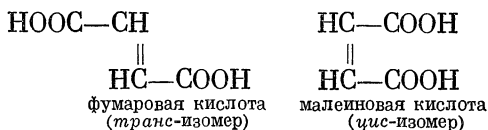
ность разместиться либо по одной, либо по разным сторонам от двойной связи:



Первый тип расположения соответствует так называемой *цис-форме*, второй — *транс-форме*. Практически получаются обе формы, но так как *транс-форма* более устойчива (метильные группы в этом случае почти не взаимодействуют друг с другом), то она образуется в 6 раз быстрее, чем *цис-форма*; если бы на месте метильных групп находились более объемистые фенильные ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), то разница была бы еще более значительной. Скорость образования *транс-формы* в этом случае в 130 раз больше, чем у *цис-формы*<sup>1</sup>.

Отсюда следует, что при химических реакциях образуются преимущественно те молекулы, форма которых отвечает минимуму энергии (энергетически «более выгодные»). Возможность проявления *цис-* и *транс-*изомерии не зависит от природы групп, расположенных по обе стороны двойной связи; дихлорэтилен  $\text{ClCH}=\text{CHCl}$  также существует в виде *цис-* и *транс-формы* (рис. 24).

*Транс-изомеры* в органической химии известны как относительно более прочные (по сравнению с *цис-изомерами*). Это объясняется тем, что у них запас энергии меньше и, чтобы заставить их реагировать, надо затратить больше энергии. Конкретными примерами могут служить органические кислоты — фумаровая и малеиновая, имеющие одинаковый состав, но различающиеся расположением кислотных групп  $\text{COOH}$ :



Более устойчивой является *транс-форма*. В химических реакциях часто наблюдается превращение *цис-*

<sup>1</sup> Механизм органических реакций подробно описан в кн.: Ч у б а р Б. Механизмы органических соединений. М., 1963.

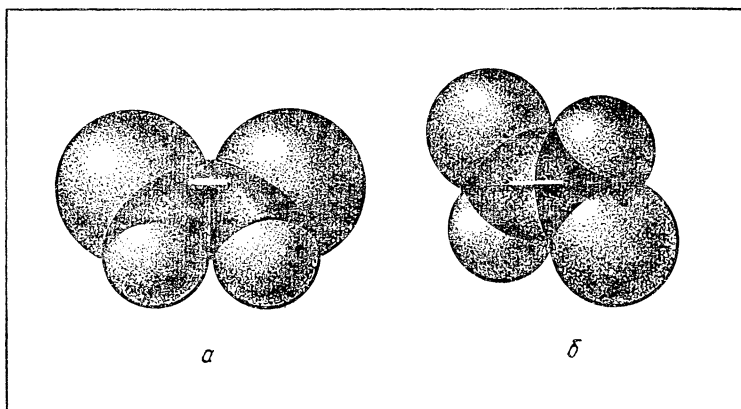
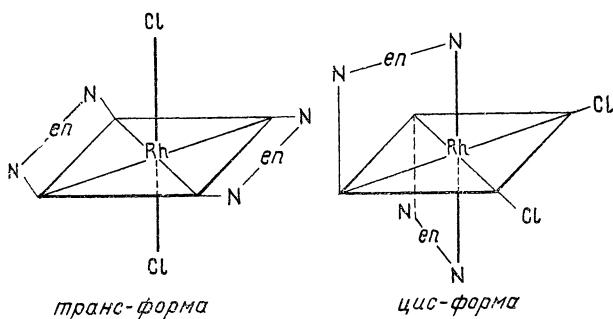


Рис. 24. Цис- и транс-изомеры дихлорэтилена (модели Стюарта — Бриглеба).

формы в транс-форму. Цис- и транс-изомерия встречается и среди неорганических соединений, особенно среди комплексных, например соединение родия  $\text{Rh}(\text{enN}_2)_2\text{Cl}_2$  существует в двух формах:



Символ  $\text{N}-\text{en}-\text{N}$  обозначает этилендиамин  
 $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

### ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Даже очень тонкие различия в строении молекул могут оказаться решающими, когда речь идет, например, о биохимических реакциях, протекающих в организмах. Пусть, например, две молекулы имеют тетраэдрическое

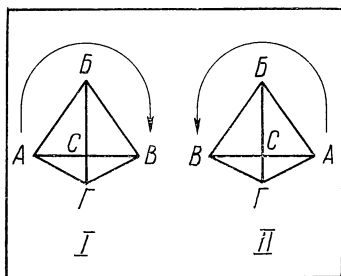


Рис. 25. Расположение атомов А,Б,В,Г в пространстве вокруг центра С. Две возможности расположения отличаются друг от друга, как предмет от зеркального изображения.

последовательности АБВГ, то наблюдатель в точке Г заметит, что обход первой молекулы совершен по часовой стрелке, а обход второй — против ее движения.

Молекулы различаются друг от друга, как предмет от своего зеркального изображения. Вспомните в зеркало, и вы обнаружите, что у отражения не все совпадает с оригиналом. Так, например, если вы поднимите правую руку, человек в зеркале поднимет левую, и т. д.

Каким же образом можно отличить молекулы с разной пространственной последовательностью размещения атомов? Молекулы, изображенные на вышеприведенной схеме, называются оптическими изомерами (оптическими антиподами). Центральный атом, связанный с четырьмя различными атомами, называют асимметрическим. Существует физический процесс, по отношению к которому оба типа молекул ведут себя по-разному. Это распространение световой волны. Важно только, чтобы электромагнитные колебания в световой волне совершались в одной плоскости, т. е. свет был поляризован. Электроны в атомах взаимодействуют с электрическим и магнитным полем световой волны так, что после прохождения световой волны через вещество, содержащее асимметрические атомы, плоскость колебаний (плоскость поляризации) поворачивается на определенный угол и в определенном направлении от начального положения.

Молекулы с одной последовательностью атомов вращают плоскость поляризации вправо (правовращающий

строение, одна соответствует схеме I, другая — II (рис. 25). Казалось бы, обе состоят из одних и тех же атомов (или групп атомов) и построены как будто почти одинаково; но «почти» не означает «вполне одинаково». В самом деле, эти две молекулы нельзя совместить никаким вращением в пространстве, как нельзя совместить кисти правой и левой рук. Молекулы различаются порядком расположения составных частей: если, например, двигаться в

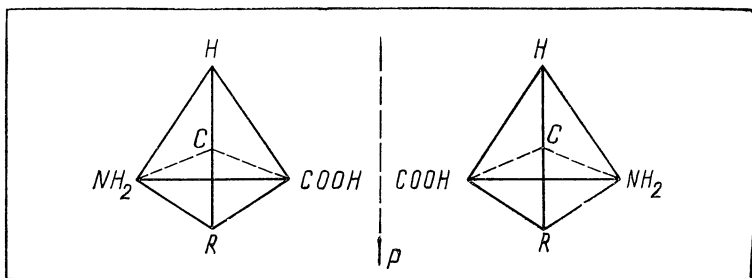


Рис. 26. Оптические изомеры аминокислот типа  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$  отличаются вращением плоскости поляризации и пространственным расположением атомов и групп вокруг асимметрического атома углерода, находящегося в центре тетраэдра.

изомер), с другой (зеркальной) — влево (левовращающий изомер). Примером соединений, в которых содержится асимметрический атом углерода, могут служить аминокислоты типа  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ , где R углеводородный радикал. Атом углерода, связанный с аминогруппой, радикалом, атомом водорода и карбоксилем, является асимметрическим. Этот атом находится в центре тетраэдра, по углам которого размещены все остальные частицы.

Как видно из рисунка 26, два тетраэдра, отличающихся пространственным расположением атомов и групп, нельзя совместить никаким вращением: каждый из них является зеркальным изображением другого (P — плоскость зеркала).

Направление вращения плоскости поляризации зависит не только от природы молекулы, но и от длины волны света; поэтому вращения двух форм сопоставляют при одной и той же длине волны.

У кристаллов веществ, которые являются оптически изомерами, грани размещены в различных последовательностях, и, имея достаточно крупные кристаллы, можно механически разделить смесь оптических «антиподов». Это впервые сделал французский ученый Л. Пастер, изучавший кристаллы солей винной кислоты. Могут ли такие различия сказаться на способности к реакциям? Клетки организма столь разборчивы, что для них молекулы, которые отличаются порядком расположения ато-

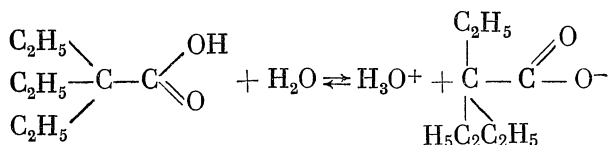
мов, совсем не одинаковы! Катализаторы, действующие в клетках, во многих случаях ускоряют процессы, протекающие с участием лишь молекул одного типа, а молекулы, строение которых является зеркальным отражением, не вовлекаются в химический круговорот. Мало того, их возникновение в организме может даже оказаться вредным. Известно, что никотин в той форме, которая вращает плоскость поляризации влево, очень ядовит. Именно эта разновидность и встречается в природном табаке. В лабораторных условиях можно приготовить никотин, который вращает плоскость поляризации вправо, — он гораздо менее токсичен.

### ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ

В молекулах, состоящих из большого числа атомов, правильно оценить влияние формы (т. е. пространственных факторов) становится трудно. Известно, что особенно высокой химической активностью обладают некоторые группы атомов, например ОН, СО, СООН, Н<sub>2</sub> и др. Эти группы, от которых зависит скорость и характер реакций, в сложных молекулах не всегда могут проявлять свою активность в полной мере. В частицах белка некоторые из них глубоко «спрятаны» в массе других. Молекула белка имеет форму спирали, причем спираль в свою очередь сложена так, что получается сложная система петель, выступов и углублений. По этой причине часть активных групп атомов почти недоступна для внешних воздействий — защищена от них, в то время как группы, размещенные на внешних участках молекулы, легко вступают в реакцию. Подобные эффекты называют пространственными и в настоящее время их интенсивно исследуют. Их можно проследить и на менее запутанных частицах, чем молекулы белков.

Сравним, например, константу ионизации (величину, показывающую, в какой мере данная кислота способна отщеплять ионы водорода) у уксусной и триэтилуксусной кислот: СН<sub>3</sub>СООН, С (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>)<sub>3</sub>СООН; эти константы соответственно равны  $2,7 \cdot 10^6$  и  $0,37 \cdot 10^6$  (в водно-метанольной среде при 40 °С). Триэтилуксусная кислота с гораздо большим трудом отщепляет ион Н<sup>+</sup>. По-видимому, три объемистые группы С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, окружая группу СООН, препятствуют диссоциации. Для того чтобы осуществил-

ся отрыв иона  $\text{H}^+$ , необходимо взаимодействие этого иона с молекулой воды:



Вода вызывает диссоциацию группы  $\text{COOH}$ . Но молекула воды с трудом пробивается через массивные этильные группы, и в результате пространственные препятствия становятся причиной ослабления кислотных свойств. Если два из трех атомов водорода заместить на метильные, а один на бутильный радикалы, то у кислоты  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{COOH}$  константа ионизации составляет всего  $0,19 \cdot 10^6$ . Таким образом, при увеличении размеров радикалов способность кислоты к диссоциации еще больше ослабляется.

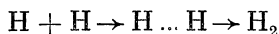
Теперь обсудим вопрос о влиянии на реакционную способность молекулы факторов, зависящих от природы самих атомных групп. Модели, в которых атомы изображались шариками из дерева или металла, сыграли свою роль. Знание структуры еще не исчерпывает всего того, что требуется для предсказания химической реакционной способности молекулы. В изучении их вслед за геометрией должна наступить очередь физики. Необходимы дополнительные данные о внутреннем электронном состоянии молекул, а иногда и о состоянии ядер атомов, входящих в ее состав. Только располагая всеми этими сведениями, можно понять и предвидеть поведение молекулы в тех или иных реальных условиях.

## МЕХАНИЗМЫ И КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

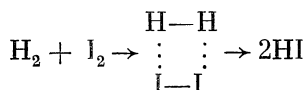
Изучение механизмов реакций лучше начинать с тех процессов, в которых участвуют газообразные вещества. Газовые реакции во многих отношениях изучать проще, чем реакции, протекающие в жидкостях или твердых телах, хотя принципы взаимодействия те же (в конденсированных фазах). В газах, как и в жидкостях и в твердых телах, происходят процессы соединения, распада и перестройки частиц, в которых принимают участие атомы, молекулы или радикалы. В большинстве случаев в разви-

тии реакции важную роль играет столкновение между частицами, приводящее к перегруппированию электронов, разрыву некоторых связей и образованию новых. Для разрыва связей затрачивается энергия, а при образовании новых энергия выделяется. Реакция протекает по такому пути, на котором число разрывающихся и образующихся связей и перемещение атомов минимальны (принцип наименьшего движения).

Образующиеся связи доставляют часть энергии, необходимой для активации. Поэтому энергия активации зависит не только от исходных веществ, но и от продуктов реакции. На этом основании было предложено классифицировать газовые гомогенные (происходящие в однородной среде) реакции по типу и форме переходного (активного) комплекса. Переходный комплекс может быть линейным, например:

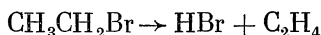


или трехчленным, четырехчленным и шестичленным. Так, реакция водорода с иодом протекает через четырехчленные комплексы:

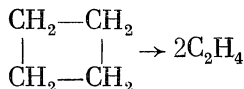


Принято делить газовые реакции на три группы, различающихся типами переходных комплексов:

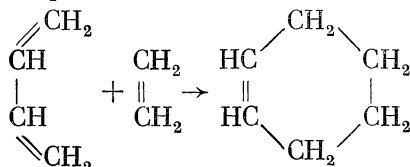
- 1) мономолекулярное разложение и перегруппировки:
- а) реакция распада с открытым переходным комплексом



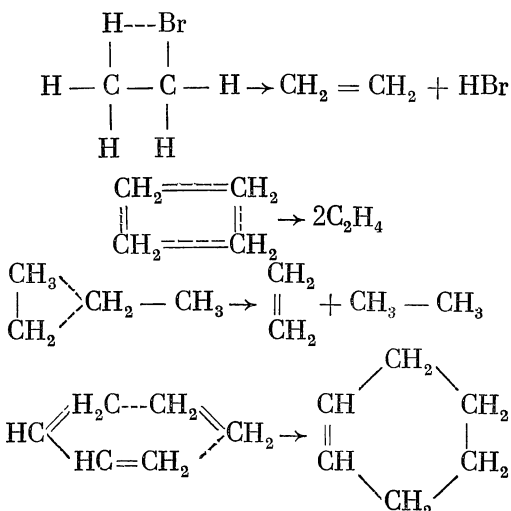
- б) реакция перегруппировки с циклическим переходным комплексом



- 2) реакции переноса  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$
- 3) реакции присоединения:



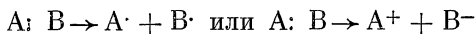
Переходные комплексы в этих реакциях можно изобразить следующими приближенными схемами:



От общего описания элементарного акта реакции перейдем к обсуждению той роли, которую в механизмах реакций играют электроны.

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СВЯЗИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

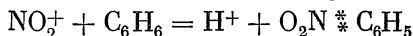
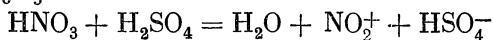
Во время химической реакции связь между атомами разрывается. Существует два типа разрыва связей: гетеролитический и гомолитический. Гетеролитическим называется разрыв, когда пара электронов, связывавшая два атома, целиком остается у одного из них и получается два иона—положительный и отрицательный. В общей форме это записывается так (точками обозначены электроны):



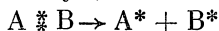
Если происходит гетеролитическая реакция образования связи, то в этом случае оба электрона той пары, которая будет осуществлять связь, доставляются одним атомом; примером может служить реакция нитрования бензола. В этой реакции сначала азотная кислота реагирует с серной кислотой и получается ион  $\text{NO}_2^+$ , называемый



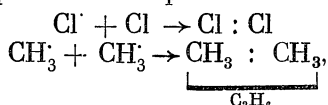
ионом нитрония, а затем ион нитрония замещает водород в молекуле бензола, причем пара электронов, соединяющая нитроний с группой фенила, доставляется этой группой  $C_6H_5$ :



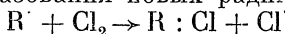
Если же в результате разрыва связи пара электронов как бы делится пополам и к каждому атому отходит по одному электрону от разорванной связи, то говорят, что произошел гомолитический разрыв. В этом случае получаются частицы, не несущие избыточных зарядов:



В гомолитических реакциях соединения пара связывающих электронов возникает снова, но в отличие от гетеролитических реакций каждая частица доставляет по одному электрону для образования пары. Примерами таких реакций служат процессы соединения радикалов, имеющих неспаренные электроны:

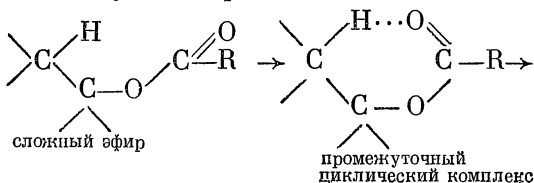


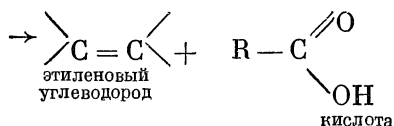
или реакции образования новых радикалов:



Полярность и поляризуемость связей имеют большое значение для гетеролитических реакций; на ход гомолитических реакций эти свойства связей влияют слабо.

Встречается и еще один механизм процесса, в котором переходное состояние представляет собой циклический комплекс; внутри этого цикла и совершается переход электронов и образование новых связей. Примером реакции, сопровождающейся возникновением циклического переходного комплекса, является реакция разложения сложных эфиров, протекающая при нагревании с выделением этиленовых углеводородов:





В схеме указан только основной каркас молекулы какого-то сложного эфира; R — органический радикал. Валентные штрихи атомов углерода, не занятые атомами, означают, что связи в этих местах не изменяются. Как видно, общая форма молекулы благоприятствует взаимодействию атомов кислорода и водорода, в результате чего атом водорода полностью переходит к кислороду, связь между другим атомом кислорода и углеродом разрывается, а между атомами углерода возникает двойная связь.

Этот пример показывает, что форма молекулы иногда может оказаться решающей для направления реакции, в которую вступает вещество, и для механизма соответствующего превращения.

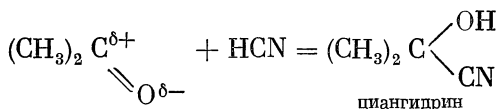
## ЭЛЕКТРОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Когда к данной молекуле (назовем ее субстратом) приближается другая (назовем ее реагентом), электронные системы обеих частиц взаимодействуют. В зависимости от природы частиц молекула реагента может притянуться к точкам молекулы субстрата, в которых много электронов, или, наоборот, — к местам, бедным электронами. В сложных молекулах распределение электронов часто приводит к поляризации, т. е. к накоплению избыточных зарядов в различных местах молекулы. Реагенты, молекулы которых тянут «на себя» электроны, относят к электрофильным («любящим электроны») веществам; реагенты, молекулы которых стремятся присоединиться к ядрам (т. е. к точкам молекулы, где электронная плотность наименьшая), относят к нуклесфильным («любящим ядра») веществам. Такие реагенты склонны отдавать избыточный отрицательный заряд.

Электрофильными являются все катионы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}^+$  и др.), а также те молекулы, которые способны к поляризации (т. е. к смещению электронов, вызывающему возникновение диполя, например молекулы брома, хлороводорода и т. д.). Примером нуклеофильных соединений могут служить анионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и молекулы, имею-

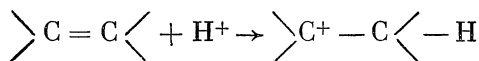
щие свободные пары электронов, типа  $\text{H}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ . Пары  $p$ -электронов более активны в большинстве случаев, чем пары  $s$ -электронов. Высокой нуклеофильностью обладают группы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.

При реакции нуклеофильного присоединения, например ацетона с цианистым водородом:



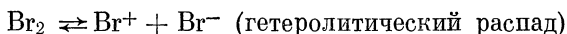
водород в виде иона  $\text{H}^+$  образует связь с кислородом, на котором имеется избыточный отрицательный заряд ( $\text{O}^{\delta-}$ ).

Типичное электрофильное присоединение — протонирование двойной связи:

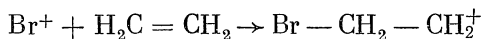


Реакции этого типа встречаются в органической химии часто.

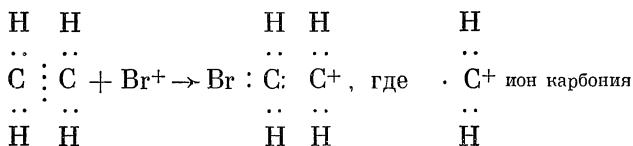
Среди процессов, связанных с электрофильным присоединением, особенно важны такие, в которых разрываются  $\pi$ -связи между атомами углерода, соединенными двойной и тройной связью. При взаимодействии молекул галогенов с олефинами (например, брома с этиленом) сначала молекула галогена диссоциирует на катион и анион:



Положительный ион галогена присоединяется к двойной связи, при этом получается ион карбония:

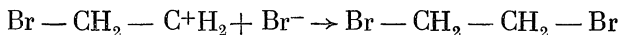


Связь с бромом возникает за счет  $\pi$ -электронов двойной связи:



Эта схема показывает, что одна из двух электронных пар, соединявшая атомы углерода, расходуется на присоеди-

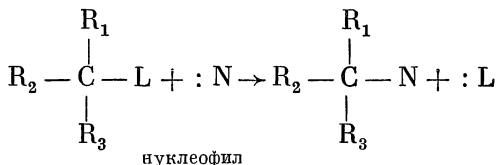
нение катиона брома. Карбониевый ион недолговечен и тотчас же соединяется с отрицательным ионом брома, образуя конечный продукт — дибромэтан:



Существенно в этом механизме предполагаемое разделение процесса на две стадии. Несомненно, бывают и более сложные случаи, когда положительный ион галогена возникает в переходном комплексе, но не может быть обнаружен в виде отдельной частицы в растворе. Например, галогенирование толуола можно провести, применяя хлориод, в котором иод заряжен положительно. Получается *n*-иодтолуол, что наглядно демонстрирует замещение водорода положительным ионом галогена<sup>1</sup>.

Если реакция заключается в атаке данного соединения каким-либо нуклеофилом, который замещает ту или иную группу в исходной молекуле, то реакцию называют реакцией нуклеофильного замещения и обозначают (Ингольд) символом  $S_N$ . Если реакция имеет второй порядок, то это отмечают так:  $S_N2$ ; если порядок первый, то пишут  $S_N1$ . Эти символы — сокращенные обозначения, отвечающие английскому термину «замещение нуклеофильное» (замещение — substitution).

Схематически тип реакций нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома можно представить так:

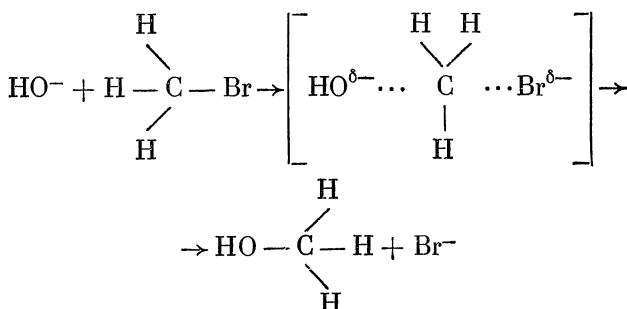


<sup>1</sup> Возможность существования в растворе положительных ионов галогенов может показаться сомнительной. Однако имеются все основания для утверждения, что такие ионы должны существовать в растворах. Ион иодиния  $\text{I}^+$  изучен давно — еще Льюис показал, что жидкий иод обладает электропроводностью.

Затем исследования (Н. А. Шилова, М. Хьюза, И. Вернона) процессов бромирования и хлорирования привели к заключению, что хлорирование ароматических соединений в растворах хлорноватистой и хлорной кислот связано с действием на органическую молекулу катиона хлора  $\text{Cl}^+$ . Этот катион имеет два электрона с параллельными спинами, поэтому он не вступает в быструю реакцию с водой, а лишь постепенно образует с ней гидрат ( $n \text{H}_2\text{O} \times \text{Cl}^+$ ).

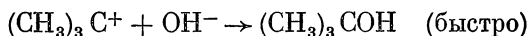
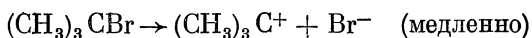
Вместо частицы L в молекулу входит частица N, имеющая также пару электронов; связь C—L подвергается разрыву гетеролитического типа. Это значит, что

получаются ионы  $R_2-\overset{\overset{R_1}{\diagup}}{\underset{\underset{R_3}{\diagdown}}{C}}^+$  и  $:L^-$ , а затем на место ушедшего  $:L^-$  входит  $:N^-$ . Примером бимолекулярной реакции типа ( $S_N2$ ) является гидролиз  $CH_3Br$ :

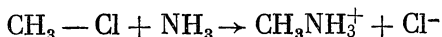


Эта реакция протекает в одну стадию и имеет второй порядок. Группа  $\text{OH}^-$  является нуклеофилом. Формула в скобках указывает приблизительное строение переходного комплекса.

Примером мономолекулярной реакции  $S_N1$  может служить гидролиз триметилбромметана  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ , протекающий через две стадии:



Скорость процесса определяется медленной стадией, и реакция имеет первый порядок. Другой пример — взаимодействие хлористого метила с аммиаком:

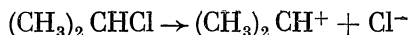


Из молекулы хлористого метила  $\text{CH}_3\text{Cl}$  уходит ион  $\text{Cl}^-$ , и на его место становится  $\text{NH}_3$ . Получается ион метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ .

Подобно тому как в любой окислительно-восстановительной реакции обязательно существуют и окислитель

и восстановитель, в реакциях нуклеофильного замещения принимают участие и нуклеофильные и электрофильные группы. В действительности всегда одновременно с нуклеофильной реакцией происходит и электрофильная. Термин «нуклеофильная реакция» относят к тому веществу, изменение состояния которого рассматривается, т. е. к тому, которое называют реагентом. К числу нуклеофильных реагентов относят не только отрицательные ионы, но и бензол, содержащий систему  $\pi$ -электронов в ядре, углеводороды класса олефинов и соединения (например, аммиак), имеющие неподеленную пару электронов; вступающая в реакцию, молекулы этих соединений стремятся взаимодействовать с участками других молекул, где «не хватает» электронов. «Нехватка» электронов (электронный дефицит) имеет место у положительных ионов, атомов галогенов, ацетиленов.

В реакциях отщепления карбониевый ион также играет существенную роль. Если реакция протекает по мономолекулярному механизму, то ее обозначают  $E1$ . Сравнительно медленной стадией в этих реакциях является стадия отщепления аниона и образования карбониевого иона. Такой процесс может заключаться, например, в диссоциации галогенопроизводного углеводорода с появлением аниона галогена и иона карбония:



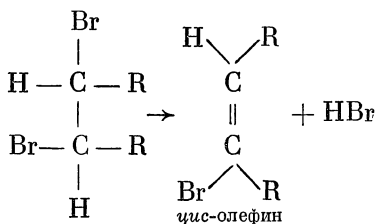
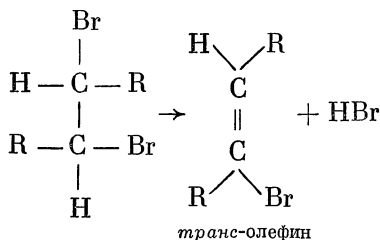
Затем следует более быстрая реакция отщепления протона и возникает непредельный углеводород (в данном случае пропилен):



Реакция типа  $E2$  характеризуется тем, что промежуточный продукт не образуется — реакция одностадийная, и можно только говорить о переходном комплексе более или менее гипотетического строения. Скорости этих двух процессов пропорциональны соответственно концентрации реагента в первой степени ( $E1$ ) и произведению концентраций реагирующих веществ ( $E2$ ).

В реакциях отщепления  $E2$ , в которых в качестве исходных веществ принимают участие *цис*- и *транс*-формы вещества, *транс*-формы обычно реагируют быстрее. Так, хлорфумаровая *транс*-кислота отщепляет  $\text{HCl}$  в 50 раз

быстрее, чем хлормалеиновая. То же было обнаружено и у соединений других классов — циклических и содержащих открытые цепи:



## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

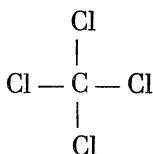
Химические связи соединяют атомы в молекулах, в структурных формулах связь обычно обозначается чертой между символами атомов  $\text{H}-\text{O}$ ,  $\text{K}-\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{H}-\text{Cl}$  и т. д. В действительности атомы соединяются в результате взаимодействия их электронов — между атомами образуется область, в которой электрический заряд обусловленный электронами, повышен по сравнению с зарядом в других частях пространства, окружающего атомы. Это значит, что атомы имеют «общие электроны», охватывающие в своем движении оба атома<sup>1</sup>.

Распределение заряда между двумя ядрами атомов может быть вполне симметричным, например в молекуле водорода  $\text{H}-\text{H}$  или  $\text{H} : \text{H}$ , в которой пара электронов соединяет два одинаковых ядра, но может быть и несимметрич-

<sup>1</sup> Для образования одной химической связи требуется два электрона, хотя бывают случаи, когда несколько атомов объединены числом электронов, меньшим числа атомов (например, в бороводородах — боранах два электрона связывают три атома), — это электронодефицитные связи.

ным, например в молекуле  $\text{H—F}$ , содержащей атомы водорода и фтора. Атом фтора сильно притягивает к себе электронные заряды, и поэтому тот конец молекулы фтороводорода, в котором находится этот атом, будет нести избыточный отрицательный заряд. Моделью такой молекулы может служить стержень, заряженный по концам противоположными по знаку зарядами, — диполь (что значит двухполюсный). Связь между атомами водорода и фтора называется полярной связью.

Произведение избыточных зарядов на расстояние между ними — дипольный момент; его величина является мерой работы, необходимой для того, чтобы повернуть молекулу в электрическом поле. Дипольные моменты характеризуют полярность связи. В молекуле моменты складываются и вычитаются, подобно, например, силам в механике. В результате сложения моментов связей дипольный момент всей молекулы может достигнуть значительной величины. Возможно, что моменты, направленные противоположно, компенсируют друг друга и суммарный момент молекулы окажется небольшим или вообще равным нулю. Так, моменты связей  $\text{O—H}$  в молекуле воды, складываясь, приводят к появлению заметного момента — молекула воды есть диполь. Молекула же, например, тетрахлорметана построена симметрично:



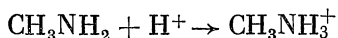
Моменты связей  $\text{C—Cl}$  полностью компенсируют друг друга, и в целом молекула не имеет дипольного момента — она неполярна.

Наличие дипольного момента — важная особенность молекулы, так как группы, проявляющие наибольшую химическую активность ( $\text{CO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$  и др.), являются полярными группами. Они определяют химические функции данного вещества, поэтому их называют функциональными. Группа  $\text{NH}_2$ , встречающаяся в различных аминах, активно присоединяет к себе ионы водорода, т. е. проявляет основные свойства, и если в молекуле того или иного соединения имеются такие группы, то это соединение будет вести себя как основание. Наличие группы  $\text{OH}$

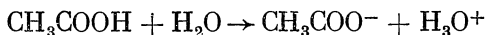


указывает на вероятность проявления свойств спиртов (например, возможность образования сложных эфиров или алкоколятов — соединений спиртов с ионами щелочных металлов), группа  $\text{COOH}$  характеризует кислотные свойства соединения, так как она отщепляет ионы водорода.

Зная строение молекулы и размещение функциональных групп, иногда можно уверенно предсказать, как будет реагировать данная молекула с какой-либо другой частицей. Так, если к молекуле метиламина приближается ион водорода, то он присоединится к аминогруппе и образуется катион:



Молекулы кислоты, например уксусной, в водной среде должны взаимодействовать с молекулами — диполями воды, к которым присоединится ион водорода группы  $\text{COOH}$ :



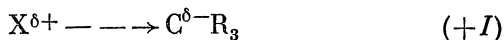
Так действительно и происходит диссоциация молекул кислоты под влиянием воды. Наличие дипольных моментов облегчает соединение частиц и ускоряет реакцию.

Эффекты взаимного влияния атомов, вызванные смещением электронной плотности, имеют особенно большое значение в органической химии, потому что в молекулах органических соединений связи чаще всего имеют ковалентный характер и сравнительно легко поляризуются. Кроме того, в сложных соединениях углерода иногда образуются обширные системы общих  $\pi$ -электронов, объединяющих атомы и отличающихся повышенной химической активностью. Рассмотрим сначала более подробно соединения, содержащие только  $\sigma$ -связи.

Электроны, образующие такие связи в данной молекуле, изменяют характер своего движения, если в молекулу вводится какой-либо новый атом, замещающий прежний. В результате изменяется и распределение зарядов на атомах. Для качественной характеристики этого явления пользуются понятием индуктивности. Предположим, что в молекулу типа  $\text{CR}_4$  (где R обозначают какие-либо одинаковые атомы или группы атомов) вместо одного R вводится другой атом, который обозначим X, так что получается молекула  $\text{CR}_3\text{X}$ . Электронная плотность в этой

молекуле распределена иначе, чем в исходной: атом углерода либо приобрел, либо потерял часть заряда. Соответственно и атом заместителя также получил какой-то заряд.

Условились знак индуктивности принимать таким, чтобы он совпадал со знаком заряда, возникшего на атоме заместителя. Если на атоме X в молекуле  $\text{CR}_3\text{X}$  появится положительный заряд, т. е. электроны сместились от X к C, то индуктивный эффект ( $I$ ) считают положительным. Если, наоборот, электронная плотность на X возросла, электроны сместились от C к X — эффект считается отрицательным ( $-I$ ). Избыточные заряды обозначают греческой буквой  $\delta$ . Положительный эффект ( $+I$ ) отвечает формуле:  $\text{CR}_3^{\delta-}\text{X}^{\delta+}$  отрицательный — ( $-I$ ) формуле:  $\text{C}^{\delta+}\text{R}_3\text{X}^{\delta-}$ . Иногда стрелкой показывают направление смещения электронной плотности:

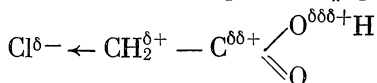


Индуктивный эффект не ограничивается одной связью, — он распространяется по связям, но быстро ослабляется от связи к связи. Разумеется, индуктивный эффект растет с увеличением заряда, создаваемого заместителем X. Энергичное притяжение электронов, характерное для неметаллических нейтральных частиц — атомов, выражается в сильном отрицательном индуктивном эффекте; наоборот, отрицательный ион кислорода склонен отдавать электроны и проявляет положительный эффект. Ненасыщенные связи  $\text{C}=\text{C}$  характеризуются отрицательным эффектом, т. е. они притягивают «на связь» электроны; радикалы метил и  $n$ -алкилы обнаруживают положительный эффект.

Рассмотрим влияние заместителя на силу какой-нибудь кислоты. Уксусная кислота диссоциирует слабо. Если же ввести в метильную группу заместитель — атом хлора, то он, естественно, проявит отрицательный ( $-I$ ) эффект, т. е. притянет к себе часть электронного облака. Известно, что, чем выше отрицательный заряд в той точке молекулы, откуда отделяется протон, тем труднее этот протон оторвать. Хлор, притягивая электроны к себе, снижает отрицательный заряд в группе —  $\text{COOH}$  и облегчает отделение протона. Поэтому хлоруксусная кислота должна лучше

диссоциировать, чем уксусная. Это действительно и наблюдается.

Доли заряда  $\delta$ , оказавшиеся на других атомах, на некотором отдалении от заместителя, обозначают несколькими буквами  $\delta$ . В моноуксусной кислоте самый большой отрицательный заряд сосредоточен у атома хлора, а на атоме углерода в группе  $\text{CH}_2$  имеется такой же положительный заряд, на атомах углерода и кислорода положительные заряды меньше. Это выражают формулой, которая



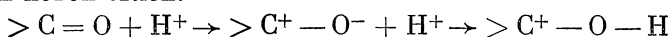
хотя и имеет качественный характер, но позволяет предвидеть возрастание степени диссоциации при замене водорода в  $\text{CH}_3$  на галоген. Так, константа электролитической диссоциации уксусной кислоты равна  $10^{-4,75}$ , а для монохлоруксусной она равна  $10^{-2,8}$ , т. е. гораздо больше. При замене водорода в  $\text{CH}_3$  на фтор (фтор сильнее тянет к себе электроны) получается монофторуксусная кислота, хорошо диссоциирующая (ее константа диссоциации равна  $10^{-2,66}$ ).

Кроме  $\sigma$ -связей в молекулах (особенно органических), часто встречаются и  $\pi$ -связи: в молекулах олефинов (двойные связи), в бензольных углеводородах, в карбонильной группе ( $>\text{C}=\text{O}$ ) и т. д. Подвижные  $\pi$ -электроны создают дополнительные заряды на атомах и их распределение зависит от природы молекулы или группы. Так, состояние двойной связи в карбонильной группе нельзя просто изобразить ни двумя черточками  $>\text{C}=\text{O}$ , ни ионной формулой  $>\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$ . Обе формулы выражают крайние состояния в распределении электронной плотности. В действительности электронное облако несколько смещено по направлению к кислороду, что приходится символически отмечать стрелкой  $>\overset{\uparrow}{\text{C}}=\overset{\downarrow}{\text{O}}$ . Это смещение называют также мезомерным эффектом.

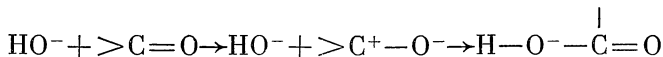
Характерная черта мезомерного эффекта — то, что он изменяет состояние перекрывания электронных облаков, тогда как индуктивный эффект перекрывания не затрагивает. Мезомерный эффект обозначают  $M$  и приписывают ему знак, совпадающий со знаком заряда, приобретаемого тем или иным заместителем в результате  $M$ -эффекта.

Так, атом фтора, входя вместо атома водорода в молекулу углеводорода, имеющего  $\pi$ -электроны ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ), вызывает перекрывание своей  $2p$ -орбитали с  $\pi$ -орбиталью связи атомов углерода. В получившейся сопряженной системе часть заряда электронного облака фтора должна быть отнесена к общей системе электронов, поэтому фтор приобретает некоторый положительный заряд. Соответствующие заряды на атомах хлора, брома или иода оказываются несколько меньшими вследствие менее благоприятных условий перекрывания. Мезомерный эффект галогенов, таким образом, имеет положительный знак ( $+M$ ). Отрицательный  $M$ -эффект проявляют группы  $=\text{NR}$ ,  $\equiv\text{CR}$ ,  $\equiv\text{N}$ . Очевидно, что знаки  $I$ -эффекта и  $M$ -эффекта не обязательно должны совпадать — в общем случае они неодинаковы. Так, галогены производят отрицательный  $I$ -эффект и положительный  $M$ -эффект. Конечное распределение электронной плотности в молекуле часто существенно зависит от взаимодействия этих эффектов.

Если к связи типа  $>\text{C}=\text{O}$  приближается ион, например протон, то его электрическое поле делает ионную структуру преобладающей. Это значит, что подвижная пара  $\pi$ -электронов притягивается к приближающему протону и может в конце концов принять участие в образовании новой связи:



Этим подвижные  $\pi$ -электроны отличаются от электронов  $\sigma$ -связей, фиксированных в определенных участках молекулы и неспособных к «перескокам». Подобный динамический эффект называется электромерным или  $E$ -эффектом. Приближение группы  $\text{OH}^-$  приводит к аналогичным результатам:

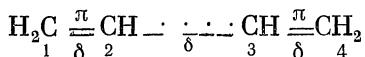


Эти эффекты, очевидно, способствуют реакции (или вообще безразличны для процесса), но не могут служить для нее препятствием.

Если атомы образуют цепи, в которых двойные связи чередуются с простыми, то электромерный эффект распространяется по цепи, что соответствует свободному перемещению  $\pi$ -электронов вдоль цепи (при условии, что вся система лежит в одной плоскости; при выведении части системы из плоскости сопряжение нарушается).

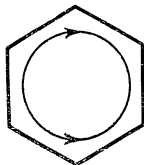
Замещение части цепи насыщенными группами резко снижает  $E$ -эффект. Он отчасти восстанавливается при таком изгибании молекулы, которое приводит к частичному перекрыванию разобщенных  $\pi$ -облаков.

Благодаря особым свойствам  $\pi$ -орбиталей (их расположение перпендикулярно линии связи — оси, проходящей через центры соединенных атомов, и относительно легкому «перекрытию» соответствующих волновых функций у соседних атомов)  $\pi$ -электроны часто объединяются, образуя внутренние связанные системы. Так, если в бутadiене две связи, относящиеся к крайним атомам 1 и 4:



содержат  $\pi$ -электроны, то вследствие близости этих связей  $\pi$ -облака «перекрываются» и получается единая сопряженная система  $\pi$ -электронов. Это и отмечают пунктиром между атомами 2 или 3. Следовательно, в случаях «перекрытия» изменяются не только заряды на атомах, но и электронная плотность на каждой связи. Атомы 2 и 3 соединены связью, которая отчасти похожа на двойную — облако  $\pi$ -электронов выравнивает различия между связями. Ясно, что если между атомами 1 и 4 имеется цепочка из группы  $\text{CH}_2$ , то облака  $\pi$ -электронов не перекрываются и сопряжение нарушается.

Особенно интересны случаи, когда  $\pi$ -электроны образуют сопряженные замкнутые системы, как у бензола, нафталина, антрацена и т. д. При этом получают молекулы, внутри которых циркулируют электрические токи, как в замкнутом проводнике. Разумеется, если представить себе молекулу бензола<sup>1</sup> в виде замкнутого проводника:

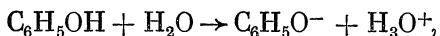


<sup>1</sup> Делокализация  $\pi$ -электронов в бензоле и ароматических углеводородах приводит к тому, что обычные формулы с двойными связями лишаются смысла. Поэтому ядро бензола обозначают либо просто шестиугольником, либо шестиугольником с кольцом в средней части, либо связывают атомы дополнительным пунктиром.

то надо иметь в виду, что вероятность течения потока  $\pi$ -электронов в данном направлении равна вероятности течения в противоположном направлении, так что этот ток себя никак не обнаруживает. Но, поместив молекулу в магнитное поле, можно облегчить движение электронов в одном направлении и затруднить движение в обратном. Действительно, бензол в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости молекулы, обнаруживает необычные магнитные свойства — повышенный диамагнетизм. Эти и другие опытные данные свидетельствуют о наличии сопряженных систем  $\pi$ -электронов в молекулах бензола и других ароматических соединений.

Существование во многих органических молекулах целых систем  $\pi$ -электронов, принадлежащих одновременно нескольким атомам, накладывает своеобразный отпечаток на химические свойства молекулы. Так аминогруппа, входящая в состав анилина  $C_6H_5NH_2$ , ведет себя так, как будто ее основные свойства очень ослаблены, а группа OH в феноле  $C_6H_5OH$  отличается от группы OH в спиртах повышенной кислотностью.

Гидроксил фенола отщепляет ион водорода в водной среде:

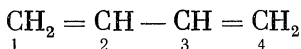


в то же время для спиртов, например в  $CH_3OH$ , эта реакция нехарактерна. Пониженная основность анилина и повышенная кислотность фенола объясняются тем, что электроны атомов азота (в  $NH_2$ ) и кислорода (в OH) частично входят в систему  $\pi$ -электронов бензольного конца. В результате плотность электронного заряда на этих атомах снижается и ион водорода в феноле легче отщепляется. Молекула анилина соответственно слабее удерживает ион водорода.

Более точное, почти количественное выражение реакционной способности отдельных участков молекулы получено в результате квантовомеханических расчетов. Эти расчеты в большинстве случаев выполнялись приближенными методами, но они позволили учесть распределение электронной плотности как  $\delta$ -, так и  $\pi$ -электронов и характеризовать отдельные связи величиной их порядка, а атомы — величиной заряда, сосредоточенного на каждом из них.

Будем считать, что порядок простой  $\delta$ -связи равен единице; это соответствует допущению, что для образования такой связи необходима одна электронная пара. Двойная связь в простейшем случае требует двух электронных пар. Однако если одна из пар, образованная  $\pi$ -электронами, объединяется с такой же парой от близких атомов, то заряд распределяется на несколько связей и в результате порядок «электронная нагрузка» связи изменяется.

Так, в бутадиене получается, что двойные связи в молекуле:



фактически имеют электронную нагрузку, соответствующую порядку 1,89 (связь 2—3 имеет порядок 1,44). Таким образом, за счет обобществления  $\pi$ -электронов связи между атомами 2—3 и 3—4 стали «менее двойными», а связь 2—3 приобрела признаки двойной.

Произведя для сложной молекулы вычисления всех зарядов атомов и порядков связей, получают молекулярную диаграмму, позволяющую предвидеть реакционную способность отдельных участков молекулы по отношению к тем или иным реакциям. Порядки связи на диаграммах пишут вдоль связей, а заряды атомов отмечают цифрами над атомами.

Исследование анилина показало, что заряды и порядки связей в нем распределены так, как изображено на рисунке 27. Как видно, порядок связи аминогруппы с ядром бензола несколько больше единицы — часть электронов азота вовлечена в систему  $\pi$ -электронов бензола; на атоме

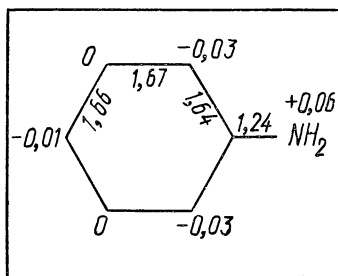


Рис. 27. Распределение электронных зарядов в молекуле анилина.

азота появляется положительный заряд — причина, по которой протон с трудом присоединяется к аминогруппе (пониженная основность анилина). Порядок связи в ядре между атомами углерода не 1 и 2, как можно было бы ожидать по старой формуле с двойными связями, а 1,64; 1,67 и 1,66, т. е. промежуточный, а заряды на атомах (в зарядах электрона) отрицатель-

ные (наиболее отрицательными являются атомы, находящиеся в *орто*-положении к аминогруппе). Отсюда следует, что в химических реакциях катионы будут особенно сильно притягиваться именно к этим наиболее отрицательным участкам, а анионы — к наименее отрицательным, т. е. к атомам, находящимся в *пара*-положении. Аминогруппа действительно направляет положительные заместители (например, катион нитрония  $\text{NO}_2^+$ ) в *орто*- и *пара*-положения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

### Полярность молекул

**Техника выполнения опыта.** Натрите мехом эбонитовую палочку и приблизьте ее к тонкой струе воды, вытекающей из воронки или бюретки с притертым краном. Струя притягивается к палочке. Замените теперь воду бензолом и проделайте тот же опыт. Отклонения струи бензола не наблюдается.

**Пояснения к опыту.** Иллюстрируется способность поляризованных молекул ориентироваться в неоднородном электрическом поле и перемещаться в область большей напряженности поля. Молекулы воды ориентируются в электрическом поле, создаваемом наэлектризованной эбонитовой палочкой. Бензол, молекулы которого не имеют дипольного момента, палочка не будет притягивать.

### Взаимное влияние атомов в молекуле на их реакционную способность

**Техника выполнения опыта.** В пробирку с бромной водой (1 мл) прибавьте немного бензола (0,5 мл) и встряхните. Окраска брома не исчезла, а лишь перешла из водного слоя в бензольный. Бензол с бромом при обычных условиях в реакцию не вступает.

Теперь поместите в пробирку две капли водного раствора фенола и прилейте почти полную пробирку бромной воды. Образуется белый (или слегка желтоватый) осадок трибромфенола. Бензольное кольцо, соединенное с группой —ОН, становится способным к реакции замещения.



Бензольное кольцо в свою очередь меняет характер группы —ОН. Она становится способной отдавать протон, т. е. проявляет кислотные свойства. К розовой эмульсии фенола в воде прилейте несколько капель раствора едкого натра. Раствор становится прозрачным вследствие образования хорошо растворимого фенолята натрия. Напишите уравнение реакции.

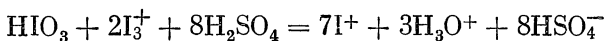
**П о я с н е н и я к о п ы т у.** Группа ОН так влияет на бензольное кольцо, что в нем сразу три атома водорода становятся способными замещаться на бром. Атомы водорода расположены в *орто*- и *пара*-положениях к группе —ОН. Эта группа вместе с такими заместителями, как Cl, Br, I, CH<sub>3</sub> и NH<sub>2</sub>, относится к ориентантам первого рода. Остальные заместители, например нитрогруппа в нитробензоле, являются ориентантами второго рода, ориентирующими вступление в *мета*-положение.

Фенолят натрия легко обратно перевести в фенол — достаточно прилить 1—2 капли слабого раствора соляной кислоты.

### Положительные ионы галогенов

**Т е х н и к а в ы п о л н е н и я о п ы т а.** Прямых доказательств существования ионов Cl<sup>+</sup> или Br<sup>+</sup> нет, однако хорошо известно существование положительных ионов иода: I<sup>+</sup>, I<sub>3</sub><sup>+</sup> и I<sub>5</sub><sup>+</sup>. При растворении иода в 100-процентной серной кислоте образуются розовые растворы. Добавьте к ним растворы KIO<sub>2</sub> или HIO<sub>3</sub> в качестве окислителей. Получается темно-синий раствор, окраска которого определяется присутствием катиона I<sup>+</sup>.

**П о я с н е н и я к о п ы т у.** В начале в 100-процентной серной кислоте образуются ионы I<sub>3</sub><sup>+</sup>. Этот комплекс состоит из молекулы иода и адсорбированного на ней катиона I<sup>+</sup>. При добавлении окислителя происходит процесс окислительно-восстановительный:



Если растворить иод в 30-процентном олеуме, то 0,5 М раствор имеет коричневый цвет и содержит как I<sub>3</sub><sup>+</sup>, так и I<sub>5</sub><sup>+</sup>.

# АКТИВНЫЕ ЧАСТИЦЫ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

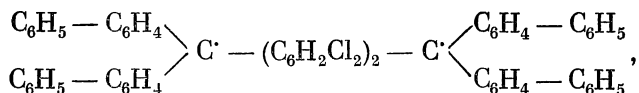
## РАДИКАЛЫ

**П**онятие о радикале ввел в химию Антуан Лавуазье. В 1789 г. он опубликовал работу, в которой трактовал органические кислоты как кислородсодержащие соединения сложных радикалов, состоящих из водорода и углерода. Представление о радикалах как об устойчивых группах, способных переходить без изменений из молекул одних веществ в молекулы других, укоренилось в органической химии и привело к созданию теории радикалов. Химические соединения стали рассматривать, как сочетания атомных групп — радикалов. Из органической химии эти идеи стали проникать и в неорганическую. В 1837 г. появилась универсальная концепция, согласно которой органическая химия есть химия сложных радикалов, а неорганическая — простых радикалов. При всей кажущейся всеобъемлемости теория радикалов не была в состоянии объяснить большинство реакций, в которых происходило разрушение радикалов. В середине XIX в. от этой теории ученые отказались. Однако некоторую прогрессивную роль она, несомненно, сыграла, так как было обращено внимание химиков на группы атомов, являющихся постоянными структурными единицами в составе сложных молекул. Гораздо позже выяснилось, что эти единицы в зависимости от условий процесса способны проявлять индивидуальные свойства и даже существовать в свободном состоянии.

Новая веха в истории учения о радикалах — предложение М. Гомбергом в 1900 г. радикала трифенилметила

$(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ , способного к самостоятельному существованию. Огромное значение этого открытия стало понятно, когда результаты обширных исследований М. Боденштейна, Н. Н. Семенова, С. Н. Хиншельвуда и других ученых привели к выводу, что подавляющее число химических процессов идет через образование радикалов. Горение, полимеризация, термическое разложение, окисление, фотохимические превращения в видимом и ультрафиолетовом свете, в электроразрядной плазме и при действии радиации — все эти явления в той или иной мере связаны с участием радикалов. Некоторые процессы в организмах (особенно болезненные состояния, вызванные облучением) обусловлены возникновением радикалов в живых клетках тканей. Большое число этих частиц было найдено на Солнце, звездах, в хвостах комет, в межзвездном пространстве и в верхних слоях атмосферы. Смысл, вкладываемый теперь в понятие «радикал», существенно изменился. Радикалами считаются нестойкие активные частицы, имеющие неспаренный электрон.

Для получения радикала нужно разорвать связь, осуществляемую парой электронов в молекуле так, чтобы у разделенных атомов осталось по одному неспаренному электрону. Например, атомы водорода или хлора, получившиеся при диссоциации их молекул, являются радикалами, так как у этих отдельных атомов остается по неспаренному электрону. Второй способ — разобщить какую-либо электронную пару так, чтобы электроны остались в молекуле, но перешли на разные орбитали, где они имели бы одинаковое направление вращения вокруг собственной оси. Это явление обычно реализуется в сложных молекулах типа:



где неспаренные электроны у атомов углерода разделены двумя бензольными кольцами. Однако и простые молекулы, например кислорода  $O_2$ , — бирадикалы, так как

имеют два неспаренных электрона:  $\overset{*}{\underset{**}{\text{O}}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$

К настоящему времени список радикалов охватывает огромное множество частиц, начиная с самых простых типа атомов водорода, азота, кислорода, галогенов, щелочных металлов, гидроксила и кончая огромными радикалами — полимерами. Пополнение этого списка стало особенно интенсивным после того, как в 30-х годах академик Н. Н. Семенов разработал теорию цепных процессов, которая открыла новые пути в химической кинетике. Для разрешения многочисленных проблем, возникших при исследовании радикальных состояний, объединили свои усилия специалисты по спектроскопии, физике сверхвысоких частот, технике низких температур, радиационной и органической химии, химической технологии, биологии и астрофизики. Интерес к этим частицам обусловлен их необычными свойствами, в первую очередь высокой химической активностью.

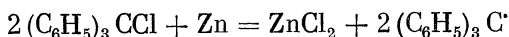
Благодаря наличию свободного электрона они, как правило, легко вступают во взаимодействие с обычными молекулами. При этом всегда среди продуктов реакции вновь появляются радикалы: ведь система из свободного радикала и молекулы в сумме имеет нечетное число электронов; поэтому какая-то из частиц, образовавшаяся в результате реакции, всегда имеет нечетное число электронов. Так будет продолжаться до тех пор, пока один свободный радикал не встретится с таким же. Тогда произойдет взаимное насыщение и образуется электронная пара. Может, правда, произойти столкновение со стенками сосуда; в этом случае радикал захватывается стенкой и прекращает свое действие. Следовательно, течение реакции, как это ни странно на первый взгляд, зависит от того, какой сосуд взят для проведения эксперимента.

Радикалы простого строения, легко реагирующие, могут существовать достаточно долго лишь при высокой температуре, интенсивном облучении или низком давлении. Сложные радикалы способны сохранять свою устойчивость при комнатной температуре и в обычных лабораторных условиях. Например, ароматические радикалы наблюдаются в растворах соответствующих соединений. Радикалы, образующиеся в полимерах, долго живут и довольно стабильны при комнатной температуре благодаря малой подвижности. Один из самых надежных методов стабилизации — применение низких температур. В этом случае даже простые свободные радикалы «живут»

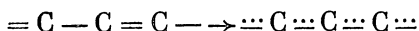
достаточно долго, и называют замороженными. Обычно они сохраняются в веществе-матрице, где были получены. Таким веществом может служить любое кристаллическое или аморфное стеклообразное вещество, содержащее соединение, из которого образовались радикалы.

Практические способы получения радикалов различны, но для этого всегда требуется затрата энергии. При подводе теплоты радикалы образуются как результат термической диссоциации молекул; облучение светом вызывает фотохимический распад, а электрический разряд расщепляет молекулы на радикалы ударами электронов или ионов, часто и высокой температурой разряда. Проникающее излучение  $\beta$ - или  $\gamma$ -лучей вызывает радиоллиз — распад молекул на радикалы. В газовых смесях, жидких растворах и твердых телах радикалы могут возникать в ходе химических процессов. Вот этот последний путь появления радикалов интересует нас больше всего.

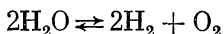
Первый свободный радикал трифенилметил  $(C_6H_5)_3C\cdot$  получил М. Гомберг по реакции цинка с трифенилхлорметаном:



Позднее были обнаружены и другие ароматические радикалы при реакциях в растворе. Благодаря особенной устойчивости ароматических колец переход подобных структур в радикальное состояние сопряжен с небольшой затратой энергии. Неспаренный электрон в них стабилизируется путем распределения электронной плотности по многим связям, за счет сопряжения двойных и одинарных связей:



В 20-е годы были обнаружены свободные радикалы и других типов, прежде всего гидроксогруппа  $OH\cdot$ , а также метил, этил и т. д. Наряду с (известной больше ста лет) диссоциацией паров воды:

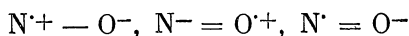


возможен и другой процесс:

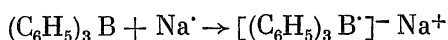


с появлением гидроксильного радикала. Его открыли в 1928 г. по спектру поглощения в парах воды, нагретых до 1000—1650 °C.

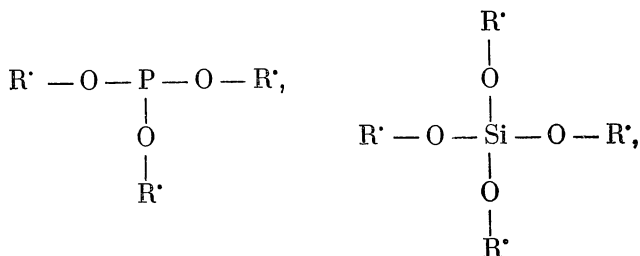
Наличие неспаренного электрона не мешает некоторым радикалам иметь избыточный положительный или отрицательный заряд. Такую частицу называют ион-радикалом. Примером могут служить  $\text{SH}^{\cdot-}$ ,  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ , оксид азота (IV)  $\text{O}=\text{N}^{\cdot-}-\text{O}^-$ , а также некоторые структуры, получающиеся при различном распределении электронной плотности в оксиде азота (II):



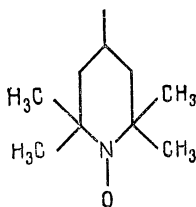
Трифенилбор  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ , взаимодействуя с натрием, дает натриевую соль, в которой бор является одновременно и носителем заряда и владельцем неспаренного электрона:



Свойства ион-радикалов определяются наличием заряда и электрона. Существуют радикалы, имеющие два, три и более неспаренных электронов, условие их устойчивости — возможность делокализации неспаренных электронов. Бирадикалы по своему поведению в химических реакциях практически не отличаются от монорадикалов. Простые бирадикалы, так же как и простые монорадикалы, менее устойчивы, чем сложные. Примером устойчивых на воздухе радикальных структур являются три- и тетра-радикалы следующих типов:



где  $\text{R}^{\cdot}$  — это радикал вида:



Свободные радикалы, кроме большой химической активности, обладают специфическими оптическими и магнитными свойствами, благодаря которым их удается обнаруживать и изучать при помощи различных методов исследования.

## ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Цепными называют реакции с участием свободных радикалов, для которых характерно периодическое повторение определенной последовательности элементарных актов. Исследования цепных газовых реакций, начатые в 1913 г. М. Боденштейном затем продолженные В. Нернстом, И. Христиансенем и Х. Бекстремом, С. Хиншельвудом, получили мощный стимул для развития после работ Н. Н. Семенова, открывшего в 1931—1932 гг. явление вырожденного разветвления. Вместе с тем было установлено, что цепные реакции имеют большое значение не только в газовых реакциях, но и в процессах иной природы: окислении жидких углеводородов и масел, полимеризации, реакциях, вызванных действием ионизирующих излучений, и в ядерных реакциях.

Рассмотрим сначала общую схему цепного процесса в его наиболее простой форме. Предположим, что частица А (атом или группа атомов) реагирует с частицей В, причем получаются частица С и молекула Р, являющаяся конечным продуктом (она не претерпевает в дальнейшем никаких изменений). Частица С вступает во взаимодействие с частицей D, в результате чего возникает исходная частица А и также образуется конечный продукт Р. Схематически уравнения реакций таковы:

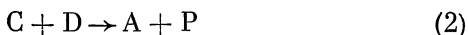
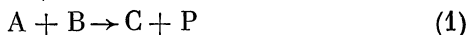


Схема показывает, что после завершения первой и второй реакций (уравнения 1 и 2) процессы повторяются. Совокупность реакций (1) и (2) называют звеном цепи. Можно заметить, что вещество А входит в первую реакцию и получается во второй, т. е. совершает круговорот. Круговорот совершает и С — вещество, производимое первой и поглощаемое второй реакцией. Это означает, что принципиально достаточно одной частицы А, чтобы превратить любые количества вещества В и D в конечный продукт. Появление А «развязывает» последовательность реакций,

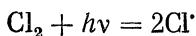
в которых повторяются указанные выше звенья. Развитие такого процесса может прерваться, если, например, частица С, вместо того чтобы прореагировать с D, вступит во взаимодействие с какой-либо примесью или образует двойную молекулу  $C_2$ , т. е. выйдет из круговорота. Это явление называют обрывом цепи.

В цепных реакциях активными частицами являются чаще всего свободные радикалы (иногда возбужденные молекулы), отличающиеся высокой химической активностью. Обычно различают три важные стадии цепного процесса: зарождение, продолжение и обрыв цепей. В некоторых реакциях наблюдается еще процесс разветвления цепей. Зарождение цепи соответствует появлению активной частицы (радикала), возникшей вследствие той или иной химической реакции или физического воздействия на систему. Продолжение цепи представляет собой периодически повторяющиеся элементарные акты, в результате которых на место исчезнувших радикалов появляются в том же количестве новые; если число возникших радикалов больше числа исчезнувших в элементарных актах (например, вместо одного вступившего в реакцию радикала образуются два), то говорят о разветвливании цепи.

Обрыв цепи, или «гибель» радикалов, происходит либо в результате их взаимодействий, ведущих к образованию молекул, либо вследствие реакции радикала с примесями, в том числе и с веществами, из которых состоит стенка реакционного сосуда, обозначаемая в уравнениях буквой М.

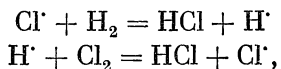
Классическим примером цепной реакции служит возбуждаемое светом взаимодействие хлора с водородом — реакция, исследование которой легло в основу разработки теории цепных процессов (М. Боденштейн, Н. Н. Семенов, С. Н. Хиншельвуд).

Реакция начинается после кратковременного освещения смеси хлора с водородом солнечным светом или источником ультрафиолетовых лучей. Энергия света расходуется на разрыв связей между атомами хлора в молекуле  $Cl_2$ , т. е. на образование атомов хлора. Этот процесс называется иницированием и представляет собой стадию зарождения цепи:





Реакция продолжения цепи выражается уравнениями:

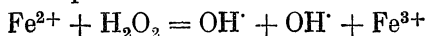


представляющими собой звено цепи. Обрыв цепи может произойти, например, на стенке в результате соединения атомов хлора в молекулу.

Длиной цепи называют число звеньев, приходящееся в среднем на один радикал, возникший при зарождении цепи<sup>1</sup>. Длина цепей зависит от природы реагирующих веществ и условий развития реакции. Иногда рост цепей по тем или иным причинам прекращается уже через несколько сотен или тысяч звеньев, но во многих случаях число звеньев достигает сотен тысяч и даже миллиона. В частности, очень длинные цепи получаются при реакции соединения хлора с водородом. Все те химические превращения, которые создают радикалы, могут инициировать и цепной процесс. Например, радикалы хлора появились под действием света.

Т. Норриш разработал так называемый импульсный метод, позволяющий получить на короткое время очень большие концентрации радикалов. Метод основан на кратковременном, но чрезвычайно интенсивном освещении газа, помещенного в кварцевый сосуд. Продолжительность светового импульса составляет всего несколько микросекунд; затем через промежутки времени порядка 100 микросекунд производят фотографирование спектров поглощения газа и по характеру этих спектров судят о наличии тех или иных радикалов. Так были исследованы радикалы  $\text{NH}_2^\cdot$ ,  $\text{CH}_3^\cdot$ ,  $\text{ClO}^\cdot$  и др.

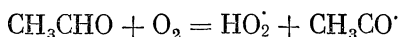
Образование свободных радикалов наблюдается при воздействии на газы электрических разрядов, аналогично действуют рентгеновские лучи и  $\alpha$ -частицы, испускаемые радиоактивными веществами. Химические реакции, связанные с изменением степени окисления иона металла, часто могут служить источником получения свободных радикалов. Так, например, при разложении пероксида водорода в растворе солей железа:



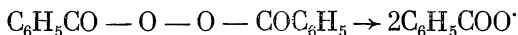
Аналогично действуют соли меди.

<sup>1</sup> См.: Э м а н у э л ь Н. М. и К н о р р е Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1962.

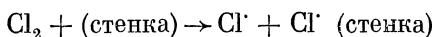
Во многих случаях образование радикала связано с окислением органических соединений. Например, при действии кислорода на уксусный альдегид его валентно-насыщенная молекула (т. е. молекула, не имеющая свободных валентностей) разрушается, при этом возникают два радикала:



Сравнительно легко распадаются различные пероксидные соединения, содержащие группу атомов кислорода —О—О—. Так, перекись бензоила разлагается с разрывом связи в этой группе и образованием двух радикалов:



Иногда радикал появляется в результате адсорбции валентнонасыщенной молекулы. В реакции хлорирования углеводородов, например, радикалы (атомы) хлора возникают при адсорбции молекулы хлора на стенках сосуда:

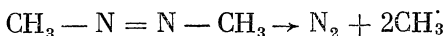


Один атом хлора действует на углеводород в газовой фазе, а другой остается адсорбированным на поверхности стенки.

Термическое воздействие (нагревание) служит обычным методом получения радикалов из молекул различных углеводородов. Так, нагревание этана приводит к появлению двух радикалов метила из каждой молекулы этана:



Этот же радикал можно получить нагреванием диазометана:



Реакция между хлором и водородом, вызванная нагреванием, развивается в результате первичного образования атомов хлора при соударении молекул  $\text{Cl}_2$ . Одна из молекул должна иметь избыточную энергию (отмечена звездочкой):



Метод, предложенный в 1929 г. Ф. Панетом, позволил детально изучить ряд свойств свободного радикала  $\text{CH}_3$  (рис. 28). Пары тетраметилсвинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , смешанные с водородом, пропускали через длинную кварцевую труб-

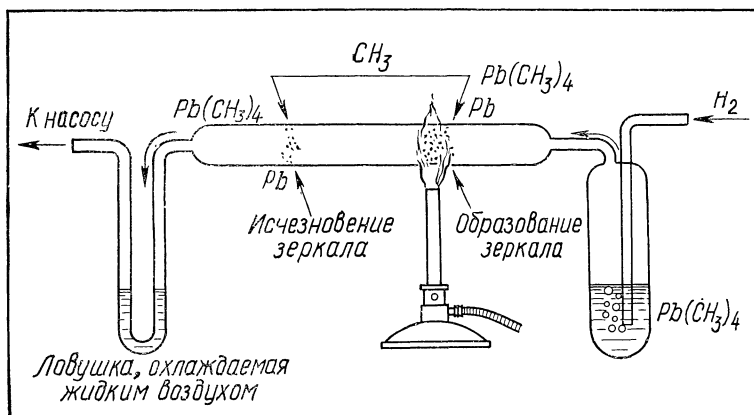


Рис. 28. Прибор Панета для получения свободных радикалов.

ку; при этом поток газов двигался с большой скоростью (до 15 м/сек). При нагревании трубки в определенном месте тетраметилсвинец разлагался в зоне нагрева и на стенках трубки отлагался тонкий слой свинца — «свинцовое зеркало». После этого нагревали трубку в другом месте — ближе к тому концу, через который газы входили в нее. Тогда «зеркало» возникало в новой зоне нагрева и одновременно исчезало старое «зеркало», успевшее охладиться.

Исчезновение «зеркала» было вызвано взаимодействием свободных радикалов (метилов) с поверхностью свинца — метильные радикалы «смывали» со стекла и уносили его в виде соединения  $Pb(CH_3)_4$ . Это было доказано химическим анализом смеси, прошедшей через трубку. Удалось получить радикалы: этил  $C_2H_5$  — и бензил  $C_6H_5 - CH_2$  — (разложением тетрабензилолова).

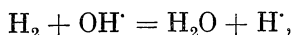
Опыты шли успешно при условии, что расстояние между зеркалами не превышало 30 см. При больших расстояниях радикалы успевали соединиться друг с другом в потоке газов ранее, чем поток доставил их к поверхности зеркала. С помощью зеркал различного состава можно даже отделить друг от друга радикалы различной химической природы. Например, если зеркало состоит из сурьмы, то с ним будут реагировать и углеводородные алкильные радикалы и атомный водород; «свинцовое зеркало» вступит

в реакцию только с алкильными радикалами, но не с водородом.

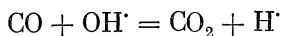
Важность и разнообразие реакций радикалов обусловлены тем, что эти частицы не только обладают высокой химической активностью, но и, взаимодействуя с другими молекулами, могут превращать их также в свободные радикалы. Так, радикал хлора  $\text{Cl}\cdot$  с молекулой водорода дает радикал (атом) водорода и молекулу хлороводорода:



Радикал  $\text{OH}\cdot$  реагирует с молекулярным водородом по схеме:



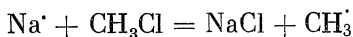
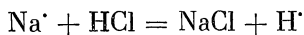
т. е. вместо радикала  $\text{OH}\cdot$  проявляется атом-радикал  $\text{H}\cdot$  и образуется вода. С оксидом углерода (II)  $\text{OH}\cdot$  дает  $\text{CO}_2$  и атом водорода:



Углеводородные радикалы с молекулами углеводородов дают другие радикалы, например:

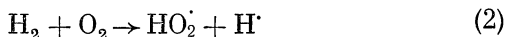


Атомы щелочных металлов являются очень активными радикалами. Они получают при испарении металла и могут принимать участие в разнообразных реакциях. Так, атом натрия в парах реагирует с хлороводородом, образуя атом водорода и молекулу хлорида натрия, с хлористым метилом получается радикал метил и хлорид натрия и т. п.

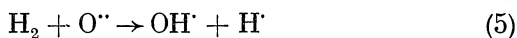
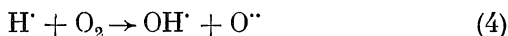
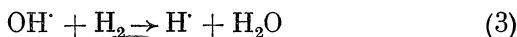


В результате таких превращений развивается сложная последовательность реакций. Поэтому радикал, обладающий достаточной активностью, может стимулировать целый комплекс реакций в среде, которая содержит вещества, совершенно на него не похожие. Радикал действует как универсальный инициатор множества различных процессов, направляя реакции по путям с наименьшими препятствиями (с наименьшей энергией активации). Скорость химического превращения в радикальных реакциях в большинстве случаев велика, — иногда она достигает скорости взрыва, — но регулировать эти быстрые процес-

сы гораздо труднее, чем обычные реакции нецепного характера. Важным примером радикальной реакции является соединение водорода с кислородом; в этой реакции наблюдается разветвление цепей, открытое и изученное Н. Н. Семеновым. При столкновениях молекул водорода и кислорода изредка возникают радикалы  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$  и малоактивный радикал  $\text{HO}_2\cdot$ :



Активные частицы  $\text{H}\cdot$  и  $\text{OH}\cdot$  продолжают цепь и создают условия, при которых она разветвляется:

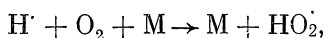


Разветвление происходит на четвертой стадии. В этой реакции вместо одного исчезнувшего радикала ( $\text{H}\cdot$ ) появляются два ( $\text{OH}\cdot$  и  $\text{O}\cdot$ ). То же наблюдается и на пятой стадии — вместо исчезнувшего бирадикала ( $\text{O}$ ) возникают два радикала ( $\text{OH}\cdot$  и  $\text{H}\cdot$ ).

Разветвление цепей может привести к быстрому, лавинообразному нарастанию скорости реакции и как следствие этого — к взрыву. Если два атома водорода сталкиваются друг с другом на поверхности стенки реакционного сосуда (стенка поглощает избыточную энергию), образуется прочная молекула  $\text{H}_2$ , цепь на этом обрывается. Обрыв цепи может произойти и в том случае, если со стенкой взаимодействуют радикалы  $\text{H}\cdot$  и  $\text{OH}\cdot$ :



( $\text{M}$  обозначает стенку), или радикал  $\text{H}\cdot$  и молекула  $\text{O}_2$ :



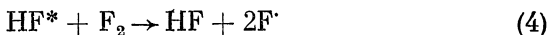
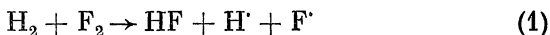
при этом получается малоактивный радикал  $\text{HO}_2\cdot$ , неспособный поддерживать реакцию.

Самовоспламенение или взрыв смеси газов водорода с кислородом происходит в тех случаях, когда разветвление цепей происходит часто и преобладает над процессами обрыва цепи. При малых давлениях, когда плотность газа незначительна, путь, проходимый частицами между столкновениями, довольно велик и радикалы часто достигают

стенок и «погибают» на них; цепи часто обрываются, и воспламенения газовой смеси не происходит. Это так называемый нижний предел давления воспламенения. При повышении давления воспламенение делается возможным. Но при высоких давлениях вступают в действие новые факторы — именно тройные столкновения радикалов и молекул с частицами примесей или со стенкой. Так, в реакции горения водорода существенную роль начинает играть образование недействительного радикала  $\text{HO}_2$  за счет реакции  $\text{H}^\cdot$  и  $\text{O}_2$  со стенкой. В результате реакция опять затормаживается и воспламенения не наступает. Следовательно, кроме нижнего предела воспламенения, есть еще и верхний предел — то давление, выше которого смесь газов не способна к развитию быстрой реакции воспламенения.

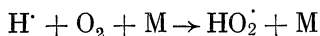
Явление обрыва цепей на твердых частицах примесей наблюдается во многих газовых реакциях. В частности, горение углеводородов, входящих в состав бензина (радикальная цепная реакция), задерживается мельчайшими частицами металлов. Вводя в бензин легко разлагающееся при нагревании соединение свинца (тетраэтилсвинец), можно создать условия, в которых цепи обрываются с определенной скоростью и воспламенение начинается лишь при надлежащей степени сжатия. Преждевременная вспышка в цилиндрах двигателя снижает мощность мотора и потому нежелательна. Такие примеси (антидетонаторы) улучшают качество моторного топлива и дают возможность получить большую мощность на единицу массы топлива.

Разветвление цепей происходит и в процессе воспламенения смеси водорода с фтором. Эта реакция была исследована Н. Н. Семеновым и А. Е. Шиловым, предложившим следующую схему реакции:

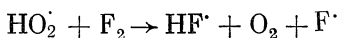


Интересна четвертая стадия реакции, где молекула  $\text{HF}$ , имеющая избыточную энергию (звездочка), создает два радикала. Такое явление называется энергетическим разветвлением.

Следовательно, реакция между радикалом и молекулой может создать не только новый радикал, но и возбужденную молекулу, которая также является активной частицей, способной продолжать цепь. Столкновение возбужденной молекулы  $\text{HF}^*$  со стенкой приводит к дезактивации (молекула теряет энергию, передавая ее стенке) и к обрыву цепи. Цепи обрываются в том случае, если в смеси газов присутствует кислород. Его молекулы связывают атомы водорода в радикал  $\text{HO}_2\cdot$ :



Процесс этот идет на стенке, обозначенной, как обычно, М. Определенная часть радикалов  $\text{HO}_2\cdot$  «погибает» на стенке, другая реагирует с молекулой фтора:



Кроме того, как было доказано В. В. Воеводским и В. А. Полтораком, возможна реакция с молекулами водорода:

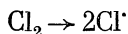


Первая реакция (появление  $\text{H}_2\text{O}$ ) сопровождается выделением, а вторая поглощением теплоты; в обеих создаются радикалы. В. Л. Тальрозе показал, что между первой реакцией и процессом гибели  $\text{HO}_2\cdot$  на стенках существует «конкуренция» — один процесс поддерживает цепь, а другой ее обрывает.

Галогены (фтор, хлор, бром), энергично реагирующие с водородом, вступают с ним в цепную реакцию, а иод, реакция которого с водородом сопровождается лишь небольшим выделением теплоты, не способен поддерживать цепной процесс. Для развития цепи ее звенья должны доставлять энергию; поэтому цепные радикальные реакции обычно связаны с сильно экзотермическими процессами.

Хлор реагирует по цепному механизму не только с водородом, но и оксидом углерода, углеводородами и т. д. С оксидом углерода (II) реакция образования фосгена  $\text{COCl}_2$  развивается через стадии.

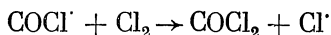
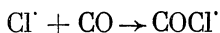
*Инициирование:*



Распад молекулы хлора на атомы может быть вызван нагреванием, светом (отсюда и название «фосген» — рожден-

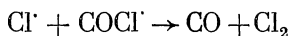
ный светом), или адсорбцией молекулы  $\text{Cl}_2$  на стенке с последующим распадом.

*Рост цепи:*

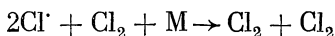


Промежуточным радикалом в этой цепи является  $\text{COCl} \cdot$ .

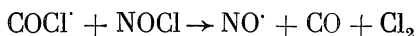
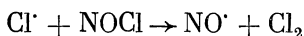
*Обрыв цепи* за счет взаимодействия радикалов:



и их гибели на стенке:

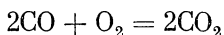


Если к смеси хлора с оксидом углерода (II) добавить хлористый нитрозил  $\text{NOCl}$ , то реакция образования фосгена тормозится. Хлористый нитрозил обрывает цепь, реагируя с атомами хлора и радикалом  $\text{COCl} \cdot$ :

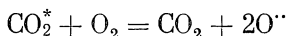


Вещества, прекращающие рост цепей, называются ингибиторами цепных реакций.

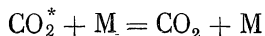
Реакция горения оксида углерода (процесс окисления):



сопровождается испусканием света, при взрыве этой смеси возникает яркое пламя. Излучение обусловлено сильно возбужденной молекулой оксида углерода  $\text{CO}_2^*$ . В этом случае, как и в реакции между фтором и водородом в развитии цепной разветвляющейся реакции, роль играет возбужденная молекула. Н. Н. Семенов доказал, что реакция протекает через следующие стадии:

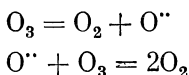


Как видно, возбужденная молекула  $\text{CO}_2^*$  является промежуточным веществом, причем исчезновение одной такой молекулы соответствует появлению двух бирадикалов (двух атомов кислорода). Цепи в этом процессе могут обрываться вследствие столкновения возбужденных молекул со стенкой или с частицами примесей:



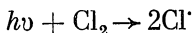


Энергия возбуждения при этом рассеивается. Разложение озона, несмотря на формальную простоту реакции ( $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ ), на самом деле протекает по цепному механизму, причем реакция очень чувствительна к следам различных примесей. Некоторые из них оказывают каталитическое влияние на распад озона (детали каталитических стадий в большинстве случаев неизвестны). Чистый озон разлагается в основном по схеме:

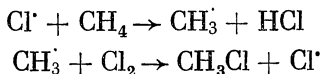


Вторая стадия протекает медленнее первой.

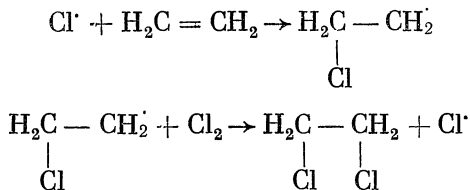
Промышленное значение имеет хлорирование углеводородов, протекающее при воздействии света или нагревания. Так же как и в реакции образования фосгена, процесс начинается с появления радикалов хлора:



Далее возникают углеводородные радикалы или частицы, представляющие собой продукт взаимодействия хлора с углеводородом. Если, например, хлорированию подвергается метан, то получается радикал метил, реагирующий далее с молекулой хлора:



$\text{CH}_3\text{Cl}$  может рассматриваться как конечный продукт. Если в качестве углеводорода взят олефин, например этилен, то реакция развития цепи следует по схеме:



Промежуточным продуктом является радикал  $\text{H}_2\text{C Cl}-\text{CH}_2^{\bullet}$ , а конечным — дихлорэтан  $\text{H}_2\text{C (Cl)}-\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Углеводородные радикалы играют важную роль в процессе полимеризации. Можно сказать, что цепные реакции составляют основу синтеза любого полимера; вследствие большой массы молекул полимеров соответ-

ствующие реакции осуществляются в жидких средах, однако исходный мономер часто газообразен. Так сырьем для получения полиэтилена служит газ этилен; первый синтез каучука был осуществлен С. В. Лебедевым из газообразного бутадиена и т. д.

Следует обратить внимание на то, что в жидких средах частота тримолекулярных столкновений гораздо выше, чем в газах; поэтому многие реакции могут протекать через элементарные акты, состоящие из соударения трех частиц (окисление тетралина, циклогексана, декана и др.). Тримолекулярные реакции часто имеют даже преимущество из-за пониженной энергии активации. Если цепи зарождаются медленно, то перекисные соединения, необходимые для развития и разветвления цепей, накапливаются также медленно и реакция характеризуется начальным «индукционным периодом», т. е. временем, в течение которого нет видимых признаков химического процесса; после того как перекисные соединения достигнут определенной концентрации, скорость окисления резко возрастает. Примером может служить окисление парафина.

Для ускорения начальной стадии такой реакции — для сокращения продолжительности индукционного периода — вводят в окисляющееся вещество соли металлов переменной степени окисления (например, соли кобальта), облучают вещество  $\gamma$ -лучами или добавляют нестойкие соединения, распадающиеся с образованием свободных радикалов. Во всех случаях достигается одна цель — увеличивается скорость зарождения цепей. Металлы с переменной степенью окисления, как мы уже видели на примере ионов железа, возбуждают реакции образования радикалов,  $\gamma$ -лучи действуют аналогично. На рисунке 29 показано, как увеличивается концентрация продуктов окисления парафина (жирных кислот) без добавок и с

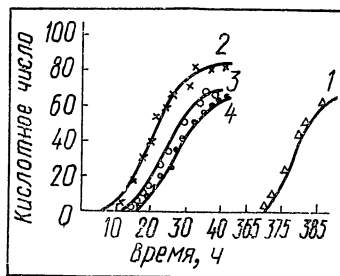


Рис. 29. Кинетика образования жирных кислот при окислении парафинов кислородом воздуха при 127 °С (по Н. М. Эмануэлю):

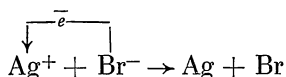
1 — без инициатора, 2 — при газовом иницировании 0,5 %  $\text{NO}_2$  в течение 1 ч, 3 — то же при 2% озона в течение 3 мин, 4 — под действием излучения  $\text{Co}^{60}$ .

добавками инициаторов — оксида азота (IV), озона и при облучении  $\gamma$ -лучами. Во всех случаях иницирующего воздействия индукционный период сокращается с сотен часов до 10—15.

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Свет и корпускулярные излучения являются активными химическими факторами. Свет вызывает множество химических реакций. При обсуждении роли света в химии чаще всего начинают с фотографии (это слово буквально значит «светопись»). Действительно, стоит потоку света, прошедшему через объектив лишь в течение сотых долей секунды, воздействовать на фотопленку, как на ее поверхности уже происходят какие-то изменения — создается «скрытое изображение». Его не видно при красном освещении фотокомнаты, но, когда пленка погружается в раствор проявителя, изображение в самом деле проявляется — становится видимым. Там, где световой луч коснулся мельчайших зерен фотоэмульсии, они потемнели и отчетливо обрисовали контуры фотографируемых предметов.

Световые волны несут энергию, поглощаемую атомами; фотоэмульсия состоит из зерен хлорида, бромиды или иодида серебра. В данном случае свет поглощается ионами хлора, брома или йода и за счет энергии световой волны электрон переходит от аниона к катиону:



Вместо иона серебра получают атом серебра и атом галогена. В зернах фотоэмульсии появляются маленькие частицы металлического серебра; на этих центрах при обработке проявителем, который представляет собой восстановитель (например, гидрохинон), отлагаются новые количества серебра, так что все зерно, затронутое светом, постепенно превращается в скопление металлических частиц и при этом темнеет. Галоген в конце концов выделяется в окружающую среду. Свет в этой реакции является фактором, способствующим переносу электрона. На рисунке 30 показаны негативное и позитивное изображение букв  $h$  и  $v$ , сочетание которых обозначает квант света. Непосредственное действие света на фотопластинку вызывало ее потемнение, и только в местах, где запечатлелись

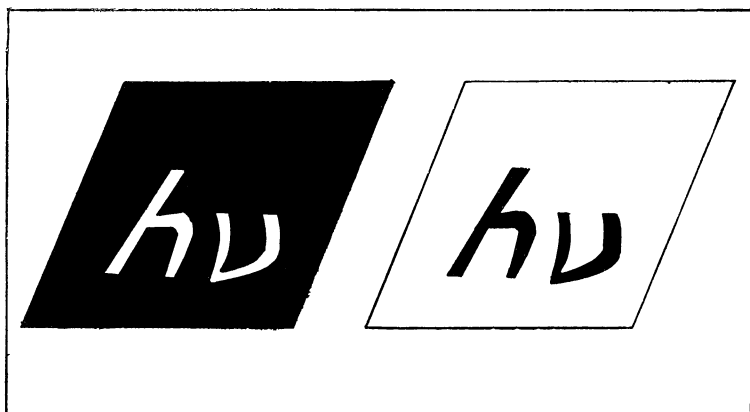


Рис. 30. Негативное (слева) и позитивное изображения.

буквы, фотоэмульсия осталась незатронутой; буквы выглядят светлыми на темном фоне. После наложения негатива на фотобумагу и повторного воздействия света темный фон остается светлым, а буквы становятся темными, получается позитив.

Обработка закрепителем удаляет галогенид серебра с тех мест фотобумаги, которые не были засвечены. Если это не было сделано, позитив потемнеет при освещении. Порция энергии, поглощаемая атомом, связана с частотой  $\nu$  колебаний световой волны известным уравнением Планка:

$$\varepsilon = h\nu,$$

где  $h$  — коэффициент пропорциональности, равный  $6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг · сек. Поэтому, чем короче длина волны света, чем больше, соответственно его квант, тем шире круг вызываемых светом реакций. Основным законом фотохимии является закон Эйнштейна (закон эквивалентности), согласно которому один поглощенный квант вызывает превращение одной молекулы;  $6,02 \cdot 10^{23}$  квантов (моль квантов) составляет 1 эйнштейн. Энергия, равная 1 эйнштейн, следовательно, есть  $6,02 \cdot 10^{23} h\nu$ ; заменив частоту  $\nu$  на  $c/\lambda$ , где  $c$  — скорость света ( $3 \cdot 10^{10}$  см · сек), получим:

$$h\nu = 1,983 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\lambda}$$

Длина волны ( $\lambda$ ) здесь выражена в ангстремах. Поэтому один эйнштейн равен  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,98 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{1}{\lambda}\right) = 1,19 \cdot 10^{16} \cdot \left(\frac{1}{\lambda}\right)$  эрг. Длина волны света в  $3000 \text{ \AA}$  отвечает  $3,96 \cdot 10^{12} \text{ эрг} = 3,96 \cdot 10^9 \text{ дж} = 94,8 \text{ ккал}$ .

Коротковолновые излучения (например, рентгеновское, ультрафиолетовое) имеют высокие частоты колебаний и, соответственно, характеризуются большими квантами. Наоборот, красные и инфракрасные лучи имеют низкие частоты и малые кванты. Поэтому, если засвеченную, но еще не обработанную проявителем фотопленку осветить инфракрасными лучами, скрытое изображение «стирается». Небольших квантов инфракрасного излучения хватает только на работу удаления электронов от атомов серебра, и электроны через «зону проводимости» возвращаются опять к атомам брома.

Процесс, вызванный непосредственно поглощенным квантом света, называется первичным. Последующие вторичные реакции вовлекают в процесс иногда очень большие количества молекул. Так бывает, если в результате поглощения начинается цепная реакция; тогда на каждый поглощенный квант приходится очень много превращенных молекул. С другой стороны, при фотохимических реакциях дезактивация молекул, поглотивших квант, может произойти раньше, чем совершится химическое превращение, например в результате столкновений с другими молекулами. В этом случае на каждый поглощенный квант придется лишь небольшое число прореагировавших молекул. Эффективность фотохимической реакции характеризуют отношением:

$$\gamma = \frac{\text{число молекул продукта реакции}}{\text{число поглощенных квантов}}$$

Это отношение называется квантовым выходом и может изменяться в широких пределах (от десятиллионных долей до сотен тысяч). Так, в цепной реакции водорода с хлором квантовый выход составляет  $10^5$ , т. е. каждый квант вызывает появление ста тысяч молекул  $\text{HCl}$ , а при обесцвечивании видимым светом красителя метиленового голубого квантовый выход едва превышает  $10^{-4}$ .

Окислительно-восстановительная реакция в галогенидах серебра, вызываемая светом, приводит к образова-

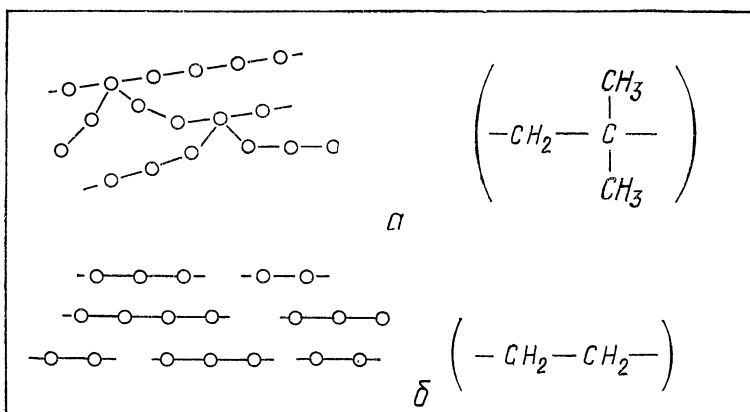


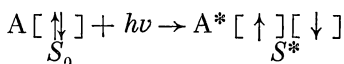
Рис. 31. Различные результаты действия излучений на полимеры:  
 а — образование связей между цепями — структурирование (полиизобутилен),  
 б — разрыв связей — деструкция (полиэтилен).

нию атомов серебра и галогена. Эти атомы, имеющие неспаренные электроны, взаимодействуют друг с другом, получаются молекулы галогенов и мельчайшие кристаллики металла. Можно, следовательно, сказать, что свет разрушил ту пару электронов, которая осуществляла связь между атомами в молекуле галогенида серебра. Аналогично свет действует на химические связи в молекулах углеводородов и других органических соединений. Многие из них в условиях освещения претерпевают разрывы связей и превращаются в частицы, содержащие неспаренные электроны — радикалы. Особенно легко это превращение происходит в молекулах, имеющих двойные связи. Возникшие активные радикалы соединяются друг с другом так, что получается длинная цепочка — возникает полимерная молекула. По этой причине в настоящее время химическое действие света используется в промышленном масштабе для производства полимеров, в частности поливинилацетата. Действие света на полимеры может вызывать соединение отдельных цепей — образование связей и перемычек между ними (рис. 31, а). В некоторых полимерах свет разрушает цепи так, что получают сравнительно короткие фрагменты, как это схематически показано на рисунке 31, б.

Светом пользуются при синтезе хлорпроизводных углеводородов, свет ускоряет процессы окисления угле-

водородов, реакции присоединения воды, аммиака и спиртов к двойным связям и т. д.

Исследование академика А. Н. Теренина явлений флуоресценции показало, что взаимодействие световой волны с парой электронов может протекать различными путями. В одном случае, после того как молекула (А) поглотила энергию ( $h\nu$ ), один из электронов пары переходит на более высокий энергетический уровень, но направление его вращения вокруг собственной оси (спин) остается неизменным. Электроны теперь располагаются на разных уровнях, но вращаются в противоположные стороны. Такие уровни называются синглетными. Схематически переход в синглетное возбужденное состояние записывают так:



Стрелки означают направление спина, а звездочка — возбужденное состояние. Такая молекула не приобретает повышенной химической активности, потому что электроны все же спарены. В другом случае возбужденный электрон изменяет направление вращения на обратное; тогда возникает частица с неспаренными электронами на разных уровнях — она находится в триплетном состоянии (рис. 32):

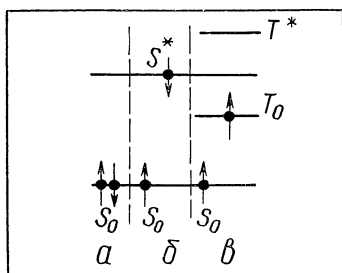
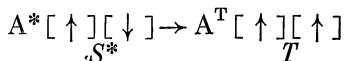


Рис. 32. Синглетное и триплетное состояние молекулы:

*a* — синглетное основное состояние — электроны спарены на одном уровне, *б* — синглетное возбужденное состояние — один электрон находится на более высоком энергетическом уровне, *в* — триплетное основное состояние — электроны находятся на разных уровнях и не спарены. Обозначения:

*S* — синглетное, *T* — триплетное, звездочка — возбужденное состояние. Высота уровней соответствует величине энергии обычно в 1,5 — 3,5 эв.



Подобная молекула может существовать сравнительно долго, так как обратный переход в исходное состояние требует изменения направления вращения электрона и поэтому затруднен<sup>1</sup>. Молекула с двумя неспаренными электронами представляет собой бирадикал (см. «цепные реакции») и проявляет повышенную химическую активность. Важнейшей функцией света является его роль в

<sup>1</sup> Теренин А. Н. Фотохимика молекул красителей. Л., 1967.

процессах фотосинтеза. Сложное комплексное соединение магния — хлорофилл, содержащееся в зеленых частях растений, представляет собой часть биологической системы; энергия квантов света запасается в форме химической энергии в молекулах углеводов, получающихся из оксида углерода (IV) и воды:



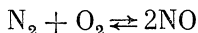
В реакциях фотосинтеза принимают участие молекулы в триплетном состоянии. Скорости фотохимических реакций изменяются в широких пределах. Это зависит от интенсивности света, длины волны и природы веществ. Восстановление серебра в фотоэмульсии происходит за сотые доли секунды, тогда как выцветание красителей, обусловленное действием света и кислорода, протекает медленно и может продолжаться много часов. Для таких реакций характерен малый температурный коэффициент; нагревание или охлаждение почти не влияют на скорость фотохимического процесса. (Это относится только к первичным реакциям, вторичные могут иметь различные температурные коэффициенты.) Такая особенность фотореакций объясняется тем, что для возбуждения молекулы светом не имеет значения, быстро или медленно движется молекула; источником активации в данном случае является поглощение кванта света, а не кинетическая энергия столкновений.

### РЕАКЦИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

Реакции в электрических разрядах протекают в особых условиях — молекулы вещества находятся под воздействием электронного газа, т. е. совокупности движущихся электронов, обладающих большой энергией. Масса электрона ничтожно мала по сравнению с массой любой молекулы (электрон приблизительно в 1800 раз «легче» атома водорода). Столкновения тел, сильно отличающихся друг от друга по массе, сопровождаются лишь незначительным обменом энергией. Представим себе, например, что теннисный мяч сталкивается с грузовой автомашиной. Направление движения мяча изменится, но обмена энергией практически не произойдет. При столкновении двух одинаковых тел, например двух бильярдных шаров, вполне возможен полный обмен. Если один из шаров до столкновения находился в покое, а другой двигался, то после столкнове-

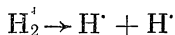


ния первый приобретает скорость второго, а второй останавливается. Этот закон механики в применении к молекулам и электронам означает, что средняя энергия электронов может быть выше средней энергии молекул, но так как температура пропорциональна кинетической энергии частиц, то получается, что температура электронного газа выше температуры молекулярного газа. Отсюда вытекает и возможность образования продуктов в концентрациях, которые превышают равновесные. В реакции окисления азота кислородом в электрическом разряде:

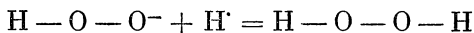


(изученной Н. И. Кобозевым, Е. Н. Ереминым и С. С. Васильевым) концентрация оксида азота (11%) почти в два раза превышает равновесную.

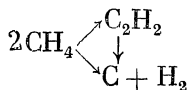
При столкновении электрона с молекулой происходит диссоциация с образованием радикалов. Электрон, энергия которого не ниже 11,4 эв, способен, например, вызвать распад молекулы водорода на атомы. Сначала он возбуждает электроны молекулы и изменяет направление их собственного вращения. Если до удара они вращались в противоположные стороны вокруг собственной оси (имели противоположные спины), то после удара начинают вращаться в одном направлении (это называется переходом из синглетного в триплетное состояние). Такие два электрона не могут занимать общей орбиты, и возбужденная молекула теряет (за счет излучения) избыток энергии и диссоциирует на атомы:



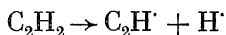
В смеси водорода с кислородом, на которую действует разряд, атомный водород может реагировать с отрицательно заряженными молекулами кислорода на поверхности реакционного сосуда; при этом сначала получается ион  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-$ , а затем и молекула пероксида водорода:



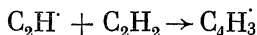
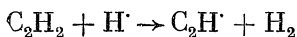
Метан в электрической дуге при пониженном давлении подвергается разложению с образованием водорода, угля и ацетилена:



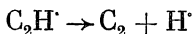
Ацетилен в тлеющем разряде под влиянием электронного возбуждения образует радикалы  $C_2H\cdot$ :



и в конечном счете продукты полимеризации:



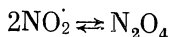
Цепь атомов углерода постепенно растет. Удары электронов могут также разрушить радикал  $C_2H\cdot$  — тогда развивается побочная реакция:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

### Димеризация свободных радикалов

**Техника выполнения.** Возьмите два небольших стеклянных сосуда, заполните один из них полученным оксидом азота (IV) и соедините эти сосуды стеклянной трубкой (рис. 33). Теперь можно проводить обратимую радикальную реакцию:



Охлаждая один из двух сосудов, переведите  $NO_2$  в  $N_2O_4$ . Обратите внимание на изменение окраски.

**Пояснение к опыту.** Реакция меди с разбавленной азотной кислотой начинается не сразу. Сначала выделяется оксид азота (II), лишь на воздухе переходящий в оксид азота (IV), а медь сначала окисляется до оксида  $CuO$  и лишь затем превращается в соль азотной кислоты.

Сосуды лучше всего охлаждать смесью ацетона с сухим льдом. Цвет газов в сосуде зависит от температуры, которая влияет на равновесие.

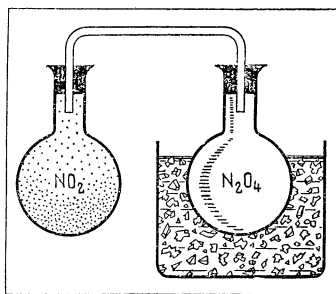


Рис. 33. Прибор (схема) для проведения радикальной реакции с оксидами азота (II) и (IV).

## Цепная фотохимическая радикальная реакция

**Техника выполнения.** Небольшую кварцевую колбу или пробирку наполняют наполовину водородом (над водой). Затем осторожно, при рассеянном свете (луч солнца, проникший через оконное стекло уже может вызвать взрыв), вводят в колбу такой же объем хлора. Быстро вынимают колбу из воды и закрывают резиновой пробкой (пробка не должна быть вставлена плотно). Поместив колбу за экран из толстого стекла (лучше из плексигласа), зажигают ленточку магния и длинными щипцами приближают ее к колбе. Происходит взрыв, и пробка вылетает из горлышка.

**Пояснение к опыту.** Бурное развитие реакции сразу после освещения возможно потому, что происходит цепная реакция. Инициатором реакции является квант света. Особенно чувствительна смесь к ультрафиолетовому освещению, поэтому лучше брать кварцевую колбу. Приближать горящий магний нужно медленно, на расстоянии примерно 10—15 см.

## РЕАКЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

### ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

**В** жидкой среде протекает огромное количество реакций. Все процессы в организмах связаны с превращениями в жидкостях, все разнообразные реакции, протекающие в водах морей, океанов, рек и озер, относятся к той же категории. Несомненно, что и в тех загадочных химических превращениях, которые предшествовали возникновению жизни на Земле, реакции в жидкостях сыграли исключительную роль. Поэтому следует сопоставить закономерности, характерные для реакций в газах, с особенностями поведения молекул в жидких средах.

Плотность жидкости гораздо больше плотности газа, и, следовательно, пробег частиц между столкновениями в жидкостях должен быть короче, а частота столкновений выше, чем в газовых средах. Можно приблизительно представить себе, насколько уменьшается объем единицы массы вещества при переходе из газообразного в жидкое состояние, вспомнив, что объем моля газа равен 22,4 л при нормальных условиях. Если бы, например, вода была газом, то 18 г ее занимали бы этот объем при 0 °С и  $10^5$  н/м<sup>2</sup>; в жидком состоянии 18 г воды занимают всего 18 см<sup>3</sup>, т. е. 0,018 л; объем сокращается более чем в тысячу раз. Расстояния между молекулами при переходе от газа к жидкости уменьшаются в среднем в десятки раз, а силы взаимодействия резко возрастают. Силы притяжения между молекулами имеют различную природу, но изменяются обратно пропорционально высоким степеням

расстояния (четвертой, пятой и шестой); поэтому сокращения межмолекулярных расстояний ведут к значительному увеличению сил притяжения.

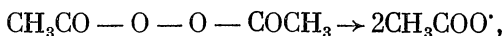
Молекула в жидкости в отличие от газов в любой момент окружена частицами, число которых непостоянно и меняется в пределах от четырех до двенадцати. Каждая соседняя частица может удалиться от данной, но на ее место попадает новая, так что в среднем окружение сохраняется. Ничего подобного нет в газах; молекулы газа не задерживаются друг около друга. Для суждения о том, насколько сильно все эти факторы влияют на реакционную способность соединения и на скорости химических реакций, следовало бы сравнить какую-либо реакцию в газовой фазе с такой же реакцией, проведенной в условиях, когда те же реагирующие вещества находятся в жидкости. Такие исследования выполнены. И хотя их число очень невелико (всего около двух десятков), все же определенные выводы, которые мы рассмотрим ниже, можно сделать. В жидкостях протекают и такие реакции, которые не удастся исследовать в газовой фазе. Это реакции между ионами, возникающими в результате действия растворителя на растворенное вещество.

Рассмотрим последовательно особенности жидкостных реакций и начнем с учета фактора плотности. Молекулам жидкости в общем очень «тесно», их свободный пробег крайне мал. Некоторые физики считают, что понятие «свободного пробега» — того расстояния, которое молекула проделывает между двумя столкновениями, — неприменимо к жидкости. В таких условиях молекулы, оказавшиеся рядом, не расходятся в следующий момент, как при газообразном состоянии. Они образуют пару, которая существует в течение примерно  $10^{-11}$  сек. Не так уж мал этот промежуток времени, если принять в расчет, что он по крайней мере в сто раз больше времени соударения частиц в газе. Столкнувшиеся частицы не могут сразу разойтись, они оказываются как бы в клетке из молекул растворителя. Этот так называемый клеточный эффект характерен для жидкостей. Пребывание частиц в клетке приводит к таким особенностям реакций, которые в других условиях нельзя наблюдать.

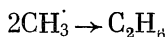
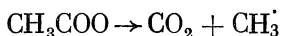
Примером может служить разложение перекиси диацитила



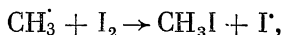
изученное в газовой фазе и в жидкости. В газовой среде разложение перекиси диацетила происходит так, что образуются радикалы:



распадающиеся далее по схеме:

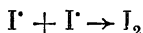


так, что конечным продуктом является этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Если ввести в среду (газовую) пары иода, который очень активно связывает радикалы метила  $\text{CH}_3\cdot$ :

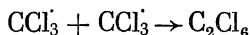


то образование этана можно полностью подавить. Но в жидкой среде этого сделать не удастся. Радикалы метила, находящиеся в одной клетке, так быстро соединяются друг с другом, что этан образуется раньше, чем метил прореагирует с молекулой иода.

С этой характерной чертой жидкостных реакций связано и ограничение скорости превращения процессами диффузии. Представим себе, что для реакции необходимо столкновение двух частиц А и В, находящихся в жидкости. Частица А в некоторый момент окружена частицами В, которые еще не столкнулись с ней; несколько позже появится оболочка из В, уже столкнувшихся с А, и оболочка из таких В, которые еще не сталкивались с А. Приток этих «свежих» частиц определяется градиентом и коэффициентом диффузии  $D$ . Поэтому именно диффузия и будет ограничивать скорость реакции. Например, соединение атомов (радикалов) иода в растворе тетрахлорметана:



ограничивается диффузией радикалов иода; соединение радикалов  $\text{CCl}_3\cdot$  в молекулу гексахлорэтана:



определяется скоростью диффузии радикалов  $\text{CCl}_3\cdot$  (реакция проводилась в смеси циклогексан+трихлорбромметан), скорость полимеризации метилметакрилата за-

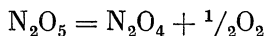
висит от диффузии радикалов полиметакрилата и т. д. У всех таких реакций небольшая энергия активации (порядка 13—15 кдж/моль), типичная для диффузионных процессов.

Тесный контакт между частицами веществ в жидких растворах обуславливает и большую скорость обмена энергией между частицами. Отсюда следует, что растворитель должен сильно влиять на скорости химических реакций в жидких средах.

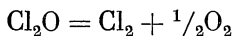
## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Проблема влияния растворителя на кинетику химического превращения в жидкой фазе относится к трудным теоретическим задачам, так как теория жидкого состояния в отличие от газового разработана далеко не полностью. Тем не менее, практический опыт и общие соображения привели к определенным и важным выводам. Растворители, отличающиеся химической интенсивностью, например тетрахлорметан сравнительно слабо влияют на реакции.

Предметом тщательного изучения было разложение оксида азота:



В инертных растворителях этот оксид разлагается почти точно так же, как и в газовой фазе. Например, отношение константы скорости распада в тетрахлорметане к константе скорости в газе при 20 °C составляет всего 1,24, а значения энергии активации различаются на 1,68 кдж/моль (102,9 в газе и 101,2 в жидкости). Очень небольшое влияние оказывает этот растворитель и на разложение другого нестойкого соединения — оксида хлора (I). Оксид  $\text{Cl}_2\text{O}$  при повышенной температуре (60—70 °C) разлагается на хлор и кислород:

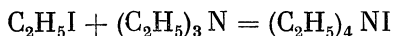


Скорости этой реакции в жидкой и газовой фазах практически совпадают. Для многих бимолекулярных реакций удалось доказать применимость простых формул теории столкновений к реакциям в растворах. Но даже в таком инертном растворителе, как тетрахлорметан, все же не все реакции идут, как в газовой среде. Озон, например,

разлагается в нем в 30 раз быстрее, чем в газовом состоянии. Если же обратиться к другим более химически деятельным растворителям, то их специфическое влияние на скорость вполне отчетливо.

Изучение реакций окисления углеводородов и их производных в газовом состоянии и в жидкости показало следующее. Если в реакции участвует неполярное вещество (например, бутан), то переход от окисления в газовом состоянии к окислению в жидкости соответствует таким изменениям в скорости и соотношении между количествами продуктов реакции, какие и следовало ожидать на основании учета повышенной частоты столкновений в жидкостях. Однако, когда сравнили окисление в газе и в жидкости веществ, имеющих полярные молекулы (например, этилового спирта), картина получилась иная. Скорость реакций в жидкой среде возросла по сравнению со скоростью в газе в гораздо большей степени, чем этого можно было ожидать (в сотни раз вместо ожидаемого увеличения в 5—6 раз), а некоторые продукты окисления, которые в газе почти не наблюдались, в жидкости образовались в значительных количествах.

Основополагающими работами в области теории реакций в растворах были исследования Н. А. Меншуткина, открывшего в 1887 г. реакции взаимодействия третичных аминов с галогидными алкилами и изучившего их кинетику в различных растворителях. Многие из них, например:



относятся к числу медленных. Скорость данной реакции незначительна в гексане и циклогексане, но возрастает более чем в тысячу раз в бензонитриле и нитробензоле. Можно заметить, что нейтральные неполярные растворители соответствуют малым скоростям, а полярные — большим. Растворитель ускоряет процесс, оказывая на него каталитическое действие. Все эти данные и аргументы, приведенные Д. И. Менделеевым в пользу того, что растворы вообще надо рассматривать как химические соединения (сольватная теория), побудили к всестороннему исследованию взаимоотношений растворителя и растворенного вещества, а в более широких рамках к изучению неустойчивых соединений, возникающих в определенных условиях между нейтральными молекулами.



Простейшими примерами химических соединений растворенного вещества с растворителем являются кристаллогидраты — образования, возникающие между солями и водой —  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  соль голубого цвета, тогда как безводный сульфат меди белый. На реакции образования кристаллогидратов основано применение в хирургии гипсовой повязки. Сметанообразный водный раствор  $\text{CaSO}_4$  становится через некоторое время твердым и крепким благодаря образованию соединений типа  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Еще в 1811 г. Гемфри Дэви открыл гидрат хлора. Это соединение может существовать при температуре выше нуля (до  $+9^\circ\text{C}$ ), тогда как хлор кипит при  $-34,6^\circ\text{C}$ . Относительно недавно было обнаружено, что даже инертные газы аргон, криптон и ксенон способны образовывать подобного же рода гидраты.

Успехи физико-химических методов исследования (прежде всего спектрофотометрического) позволили обнаружить доказательства существования в растворах комплексы из недиссоциированных молекул. Особенно легко обнаружить комплексы, состоящие из полярных молекул в неполярных растворителях. Молекулы-диполи сильно притягиваются друг к другу в таких растворителях потому, что диэлектрическая проницаемость растворителя мала и сила взаимодействия зарядов заметно не ослабляется в окружающей среде.

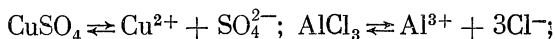
Своеобразные соединения образуют молекулы метана в водной среде. При определенных условиях удается получить твердые снегообразные массы, состоящие из метана и воды. Изучение строения этого вещества показало, что молекулы метана внедряются в пустоты, имеющиеся между молекулами воды в кристаллической решетке, образуя довольно прочную структуру, сохраняющую устойчивость при комнатной температуре. Аналогичные соединения были получены и для других газов; собственно химическое взаимодействие между водой и молекулами газов выражено в этом случае слабо. Важную роль играют геометрические факторы, т. е. соотношение объемов пустот между молекулами воды и размерами молекул газов.

С точки зрения размеров молекул и пустот (куда эти молекулы могут внедряться) получила объяснение известная с незапамятных времен реакция окрашивания крахмала иодом. Молекулы иода располагаются в центральной части молекулы крахмала. Имеется строгий порядок (своеобраз-

ный ряд) соединений с возрастающими размерами полостей. Например,  $\alpha$ -декстрин (один из продуктов гидролиза крахмала) дает синее окрашивание с иодом, и в него могут внедряться молекулы бензола, а уже бромбензол он вместить не может.  $\beta$ -Декстрин вмещает и бромбензол и нафталин, но не способен вместить более крупную молекулу (например, антрацена), которую вмещает  $\gamma$ -декстрин.

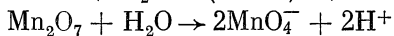
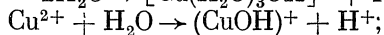
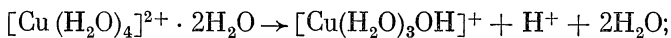
Соединения подобного типа, когда молекула-«гость» находится во внутреннем пространстве, имеющемся в крупных и сложных молекулах, называются клатратами. Эти образования представляют собой иллюстрацию простейшего вида слабых взаимодействий. Подобные структуры очень хрупки: их прочность примерно в десять раз ниже, чем у обычных молекул, и даже самые прочные среди них легко распадаются в растворах. Сейчас разрабатываются методы по повышению устойчивости таких структур. В тетрахлорметане и хлороформе можно получить комплексы из хлороформа и эфира  $\text{CHCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ; тринитрофенола и нафталина  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ ; динитробензола и нафталина  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ ; в бензольном растворе получены комплексные соединения *орто*- и *пара*-хлорфенолов с *пара*-толиламином  $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ . Несмотря на большое число обнаруженных соединений, не всегда можно с уверенностью утверждать, что именно образование того или иного комплекса влияет на реакционную способность вещества в растворе. Константа скорости реакции Меншуткина тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя. На основании этих данных и результатов других более поздних исследований удалось установить, что полярные растворители повышают скорость образования полярных веществ и тормозят реакции, в которых образуются неполярные вещества.

При достаточно тесном взаимодействии растворенного вещества с полярным растворителем молекулы растворенного вещества утрачивают свою индивидуальность, изменяется их состояние и часто происходит распад и разложение на ионы:



Эти ионы покрыты оболочкой из молекул воды  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а если к тому же катионы типа

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$  обладают сильной поляризующей способностью, то в результате воздействия катиона на молекулы воды возникают сложные образования:

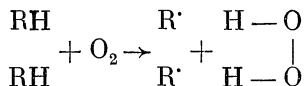


Теория переходного состояния дает возможность ориентироваться в области кинетики реакций в растворах, в которых происходит взаимодействие растворителя с растворенным веществом, т. е. сольватация. Допустим, что молекулы растворителя образуют соединение с исходным веществом, в то время как переходное состояние (переходный комплекс) несольватировано. Тогда возникновение переходного состояния будет связано с увеличением энергии активации (молекулы растворителя надо отделить от реагирующих молекул) и, чем сильнее сольватация, тем медленнее будет протекать реакция. Но если сольватирован переходный комплекс, а исходные молекулы несольватированы, то растворитель будет ускорять реакцию, так как энергия взаимодействия переходного состояния с молекулами растворителя снизит энергию активации.

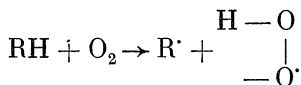
### ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Важной группой реакций, протекающих в жидких средах по цепному механизму, является окисление углеводов. Изучение механизма окисления при высоких температурах показало, что вообще действие кислорода на органические соединения, относящиеся к различным классам, имеет общие черты. Они определяются образованием первичных свободных радикалов (зарождение цепи), возникновением перекисных радикалов (продолжение цепи), разветвлением цепи (разложение промежуточной перекиси на радикалы) и выделением конечных продуктов как за счет соединения радикалов, так и в результате молекулярного распада перекисных соединений. Обозначим молекулу органического соединения буквами  $\text{RH}$ , выделив тот атом водорода, который принимает участие в реакции. При действии кислорода этот атом вступит во взаимодействие с молекулой  $\text{O}_2$ . Молекула кислорода очень прочна и при  $100^\circ\text{C}$  не разлагается на атомы.

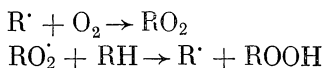
Поэтому в результате первичной реакции образуется пероксид водорода, в котором два атома кислорода сохраняют связь друг с другом:



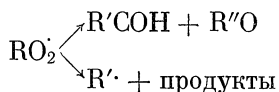
Радикалы  $\text{R} \cdot$  представляют собой молекулу органического соединения, лишенную одного атома водорода и несущую, следовательно, один неспаренный электрон (связь с водородом осуществлялась парой электронов). Вариантом первичной реакции является процесс образования малоактивного радикала  $\text{HO}_2 \cdot$ :



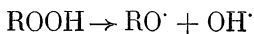
Органические радикалы начинают разворачивать цепь:



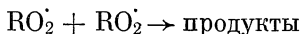
Получаются радикал  $\text{RO}_2 \cdot$  и гидроперекись  $\text{ROOH}$ ; ее можно рассматривать как пероксид водорода, в котором один атом водорода замещен на органический остаток. Радикалы  $\text{RO}_2 \cdot$  вступают и в другие реакции:



В первой из них разрывается связь между атомами кислорода и получается гидроксильное производное и окисный радикал  $\text{R}''\text{O} \cdot$ . В этом процессе происходит также разрыв связей между углеродными атомами, так что органическая молекула распадается на фрагменты с меньшей молекулярной массой. Второй процесс схематически показывает возможности перекисного радикала, способного реагировать с различными молекулами, образуя устойчивые соединения и создавая новый радикал  $\text{R}' \cdot$ . Окисные радикалы получают также при радикальном разложении гидроперекиси:



Если гидроперекись реагирует с молекулами  $RH$ ,  $RCOOH$ ,  $R'SOR''$ , то в итоге образуются устойчивые продукты и радикалы  $R''$ , причем на одну молекулу гидроперекиси возникает два таких радикала. Эти процессы приводят к разветвлению цепей. Соединение таких радикалов, например:



представляет собой реакцию обрыва цепи.

Эта довольно сложная схема имеет общий характер. В частных случаях тот или иной процесс преобладает, но изучение каждой стадии требует большого труда и применения тонких методов физического исследования (главным образом метода ЭПР).

#### ДЕЙСТВИЕ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СОЛЕОБРАЗНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Растворители, молекулы которых полярны, имеют повышенную величину диэлектрической проницаемости. К таким растворителям относятся вода, синильная кислота, аммиак, диметилформамид, различные спирты, амины и т. д. Соли, кислоты и основания в полярных растворителях в большей или меньшей степени распадаются на ионы (гомолитический распад) — положительно и отрицательно заряженные частицы. Этот факт имеет огромное значение для химической кинетики, так как ионы, имеющие противоположные заряды, взаимодействуют с большой скоростью.

Полярные молекулы растворителя, например воды, способны разрушить и прочные кристаллы твердых веществ. Предположим, что таким веществом является хлорид натрия; кристаллы этой соли, прозрачные и твердые, попадая в воду, быстро растворяются; в результате в водном растворе оказываются не молекулы соли, а ионы (катион  $Na^+$  и анион  $Cl^-$ ).

Исследование кристаллов хлорида натрия привело к выводу, что они построены из этих ионов, размещенных в пространстве в определенном порядке. Следовательно, действие молекул воды свелось к разрыву связей между ионами в твердом теле (кристалле). Полярные молекулы воды, имеющие на концах противоположные заряды (диполи воды), присоединились к ионам натрия и хлора:

к иону натрия своим отрицательным, а к иону хлора — положительным концом — и кристалл был разрушен за счет энергии, выделившейся при взаимодействии иона и диполя. В растворе ионы натрия и хлора окружены оболочкой из молекул воды (гидратированы), силы притяжения между ними ослаблены в 81 раз, поэтому лишь немногие из них имеют возможность вновь образовать связи друг с другом. Некоторое количество ионов находится в форме ионных пар, или двойников. В ионной паре катион и анион находятся близко друг от друга, движутся как одно целое, но это еще не молекула, так как расстояние между ионами больше, чем должно быть в молекуле, а энергия связи меньше<sup>1</sup>. Появление ионов среди молекул растворителя нарушает тот приблизительный порядок, который характерен для жидкого состояния; иначе говоря, ионы искажают внутреннюю структуру растворителя.

Если ионов в растворе очень много — раствор концентрированный, то общая структура раствора напоминает уже строение кристаллов растворяемого вещества. Химические свойства данных ионов в растворе зависят и от растворителя и от других ионов. Тесное взаимодействие ионов, вызванное наличием на них зарядов, приводит к тому, что вокруг данного катиона образуется скопление анионов, а вокруг аниона возникает избыток катионов. Это явление называется формированием ионных атмосфер. Поэтому если в растворе имеется несколько различных солей (например, хлоридов, нитратов, сульфатов, щелочных металлов), то в состав ионной атмосферы любого катиона войдут все анионы, а ионная атмосфера аниона будет содержать все катионы.

По этой причине химические свойства иона, в частности его способность к реакциям, будут зависеть от присутствия всех солей, которые содержатся в данном растворе. Следовательно, если, например, ион хлора в чистом водном растворе хлорида натрия вступает в какую-либо реакцию, которая характеризуется определенной константой скорости, то в растворе нитрата калия константа скорости той же реакции уже может оказаться иной, хотя нитрат калия и не является непосредственным участ-

---

<sup>1</sup> Некоторые исследователи считают, что ионы способны к образованию и более сложных групп, например «тройников».

ником реакции. Хлорид натрия ведет себя так, как будто фактическая концентрация его ионов изменилась в присутствии нитрата калия.

В расчетах этот эффект учитывают, умножая концентрацию данных ионов на поправочные коэффициенты, называемые коэффициентами активности. Коэффициент активности данного иона (обозначаемый  $\gamma$ ) зависит от концентраций и зарядов всех ионов в растворе. Теоретическое исследование этого вопроса показало, что логарифм коэффициента активности иона, имеющего заряд  $z$ , связан с концентрациями и зарядами других ионов соотношением:

$$-\lg \gamma = 0,51 z \sqrt{I}$$

Величина  $I$  равна  $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ , где  $m_i$  — моляльность, а  $z_i$  — заряды различных ионов  $i$ . Это так называемая ионная сила раствора. Ионная сила, как видно, отражает действие всех ионов на данный. Химическая природа ионов здесь учитывается только через их заряд; такое допущение, характерное для физических теорий растворов, конечно, не совсем правильно, но для большинства растворов допустимо и дает возможность приблизительно предвидеть, как будут влиять на скорость данной реакции посторонние ионы.

Коэффициенты активности в сильно разбавленных растворах близки к единице. По мере роста концентрации они сначала уменьшаются, что обусловлено установлением ближнего порядка формированием ионных атмосфер и усилением связи с раствором; затем в концентрированных растворах коэффициенты активности увеличиваются и делаются большими единицы. Рост коэффициентов активности объясняется тем, что в концентрированных растворах уже не хватает воды для гидратации всех ионов: часть гидратных оболочек распадается, и вследствие этого ослабляется связь с раствором, а состояние иона приобретает сходство с его состоянием в кристалле. Опытным путем измеряют только коэффициенты активности всего электролита в целом. Принимая некоторые допущения, вычисляют значения коэффициентов активности и отдельных ионов. Представление о величине влияния концентрации на активность дает следующее сопоставление: в 0,01  $M$  растворе хлора коэффициент активности равен 0,890, в 0,1  $M$  — 0,780, в 3  $M$  уже 1,18.

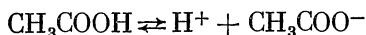
Действие всех ионов (находящихся в растворе), независимо от их природы на свойства данного иона (на его коэффициент активности), учитываемое с помощью ионной силы, называют первичным солевым эффектом. Если, например, рассматривается бимолекулярная реакция между ионами А и В, то первичный солевой эффект скажется на скорости соединения А и В, так как в выражение скорости вместо концентраций придется подставить активности  $a$ , т. е. произведения концентраций на коэффициенты активности  $a = c\gamma$ , а  $\gamma$  в свою очередь зависит от ионной силы.

Расчет показывает, что при 25 °С существует следующая зависимость ( $k$  от  $k_0$ ) между константой скорости реакции  $k_0$ , отвечающей идеальной системе, в которой частицы не влияют друг на друга, и  $k$ , соответствующей реакции в растворе с ионной силой  $I$ :

$$\lg k = \lg k_0 + 1,02 z_A z_B \sqrt{I},$$

где  $z_A$  и  $z_B$  суть заряды ионов А и В. Следовательно, в тех реакциях, в которых заряды ионов А и В разные, член  $1,02 z_A z_B \sqrt{I}$  имеет отрицательный знак и скорость реакции в растворе будет тем меньше, чем больше ионная сила раствора. Наоборот, при одинаковых знаках заряда ионов возрастание ионной силы приведет к увеличению скорости реакции — константа скорости  $k$  будет увеличиваться с ростом  $I$ . Допустим теперь, что заряд одной из частиц А или В равен нулю. Тогда, очевидно, второй член уравнения обращается в нуль; это значит, что константа скорости не зависит от ионной силы. Примером таких реакций могут служить взаимодействия ионов с нейтральными молекулами воды.

В растворах, кроме первичного солевого эффекта, существует еще вторичный, обусловленный просто колебаниями концентраций действующих ионов, которое вызывается изменением степени диссоциации. Этот эффект наблюдается в растворах слабых, плоходиссоциирующих электролитов. Примером может служить уксусная кислота. Молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  частично распадаются на ионы:



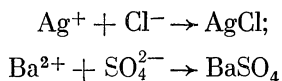
Добавив к такому раствору нейтральную соль — ацетат натрия, мы увеличим концентрацию ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , сдвин-



нем равновесие диссоциации влево и тем самым уменьшим концентрацию ионов водорода. Все те реакции, в которых ион водорода принимает участие (как исходное вещество или как катализатор), будут теперь протекать медленнее просто потому, что снизилась концентрация действующего иона.

Скорости реакций между ионами, имеющими заряды разных знаков, очень велики. Если, например, в водном растворе взаимодействуют ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , то образование молекул воды совершается практически мгновенно. Каждое столкновение ведет в этом случае к реакции. Создается впечатление, что для соединения ионов нет никаких препятствий и энергия активации равна нулю. В действительности между ионами действуют электростатические силы притяжения и именно они обеспечивают эффективность столкновений. Работа электрических сил помогает ионам преодолевать тот энергетический барьер, который связан с химическим превращением.

То же относится и к другим ионным реакциям, например соединения ионов серебра и хлора или бария и иона сульфата:



Для измерения скорости таких сверхбыстрых процессов были разработаны специальные физические методы исследования. Реакции между ионами и молекулами, а также между ионами одного знака часто протекают гораздо медленнее.

## РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Реакции, при которых химическое превращение происходит в твердом теле, имеют большое практическое значение. К ним относится разложение многих взрывчатых веществ, процессы, протекающие при обжиге и восстановлении руд, процессы цементации стали, реакции, совершающиеся при производстве цементного клинкера и различных керамических материалов, и т. д. Во многих случаях твердые тела представляют собой кристаллы, расположение частиц которых более или менее упорядочено. Характерной особенностью реакций в твердых телах яв-

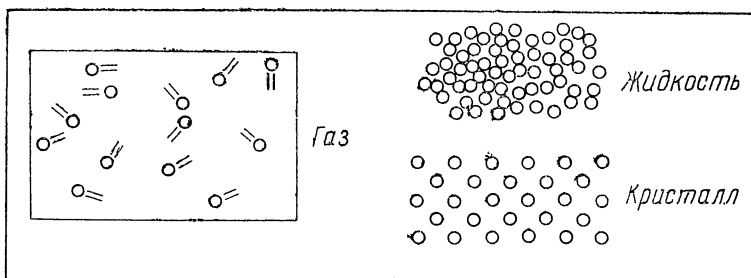


Рис. 34. Принципиальные различия в структурах газа, жидкости, твердого тела (кристаллического).

ляется ограниченная подвижность участвующих в них атомов или молекул. В твердой среде частицы более или менее прочно закреплены на своих местах и находятся в состоянии колебательного движения.

Сходство между жидкостью и твердым телом гораздо больше, чем между жидкостью и газом (рис. 34). Так, объем единицы массы вещества при переходе от газообразного состояния к жидкому сокращается в тысячи раз, тогда как при затвердевании жидкости объем в большинстве случаев сокращается лишь на 10%, а расстояния между атомами, соответственно, уменьшаются примерно на 3,3%. Для превращения жидкости в пар надо затратить довольно большую энергию (теплоты испарения жидкостей в расчете на 1 моль составляют величины порядка нескольких тысяч джоулей); энергия, поглощаемая при плавлении, в несколько десятков раз меньше (например, для свинца теплота плавления в 40 раз меньше теплоты испарения). Даже внутренняя структура жидкостей имеет определенное сходство со строением твердых тел. Молекулы жидкости расположены не вполне беспорядочно. В жидкостях наблюдается (рис. 34, б) ближний порядок, т. е. непосредственно вокруг данной частицы можно обнаружить более или менее упорядоченное размещение соседних. Колебания частиц в жидкости похожи на колебания частиц в кристалле; различие в том, что в кристаллах центр колебаний остается на месте, а в жидкостях он перемещается по объему жидкости. Поэтому переход от жидкости к твердому телу не сопровождается такими глубокими изменениями свойств, как конденсация пара или

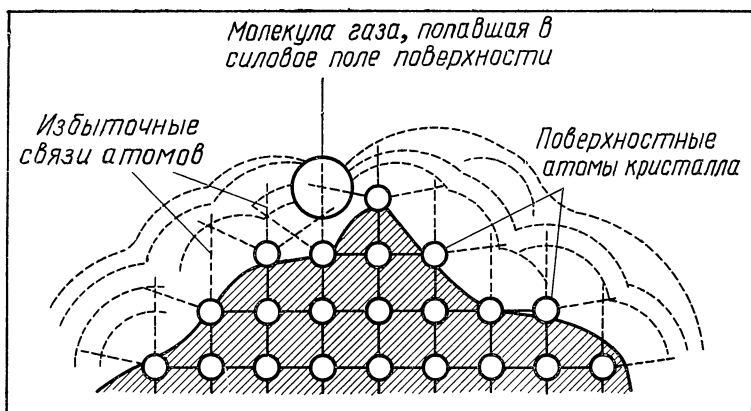


Рис. 35. Молекула на поверхности в поле действия сил сцепления.

сжижение газа. Все эти данные, казалось бы, наводят на мысль, что и реакционная способность вещества в твердом состоянии не должна сильно отличаться от химической активности его жидкой формы. Однако необходимо принять во внимание новые факторы, прежде всего свойства поверхности твердых тел.

Реакционная способность частиц кристалла зависит от того, в каком месте кристалла находится данная частица. Взаимодействие с окружающей средой начинается на поверхности кристалла (рис. 35). Наибольшей реакционной способностью отличаются атомы, молекулы или ионы, находящиеся на вершинах углов и на ребрах граней кристаллов, наименьшей — частицы, расположенные на поверхности граней. Огромное значение имеет наличие на поверхности всевозможных нарушений правильного геометрического расположения частиц. Такие нарушения носят общее название дефектов. Например, дефект может представлять собой узел кристаллической решетки, в котором нет частицы; или часть межузельного пространства, занятую посторонней частицей; или небольшую группу атомов на поверхности решетки, микротрещину решетки и т. д. Дефекты очень часто и есть те места, на которых начинается развиваться химическая реакция. Химическая реакция может начаться и на внутренней поверхности кристалла, так как дефекты существуют не только на поверхности, но и внутри кристаллической решетки.

Доказано, что продукты некоторых реакций способны катализировать процесс. В этих случаях он развивается на границе между твердым продуктом и твердым исходным веществом. Этот класс реакций называется топохимическим (от греческого слова «топос» — место). К топохимическим реакциям относятся взрывное разложение азида свинца (детонатор), разложение  $\text{KMnO}_4$ , дегидратация пентагидрата сульфата меди, окисление металлов и др.

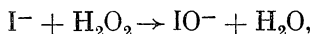
Реакция начинается в некоторых точках кристалла — так называемых ядрах, в которых по тем или иным причинам повышена химическая реакционная способность. Ядра реакции, в которых возникают продукты химического превращения, постепенно растут, и на их поверхности (т. е. на поверхности раздела исходное вещество — продукт) сосредоточивается процесс. Скорость процесса вначале мала, затем возрастает в простейшем случае пропорционально общей поверхности ядер (скорость может ограничиваться и диффузией веществ к месту реакции). Когда ядра сливаются друг с другом, их общая поверхность уменьшается и скорость делается меньше. Поэтому для топохимических реакций характерно медленное течение в начальном периоде, затем быстрое нарастание скорости (автокатализ — катализ продуктами реакции) и, наконец, ее снижение. Кривая зависимости скорости от времени проходит через максимум.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

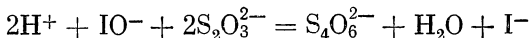
Число реакций в жидкостях, протекающих с участием катализаторов, огромно и многие из них используются в производственных процессах. В таких реакциях принимают участие молекулы, очень часто радикалы и ионы. Изучение механизма реакций в жидких средах, или, как их еще называют, жидкофазных реакций, представляет довольно трудную задачу, так как на химическую активность процесса влияет растворитель, иногда играющий роль катализатора. В жидкофазных реакциях с участием катализаторов удается иногда выделить промежуточные продукты, которые образуют катализатор с исходными веществами, и даже измерить скорости, с которыми они превращаются в конечные вещества.

Так, например, ионы иода являются активными катализаторами реакции окисления тиосульфата пероксидом

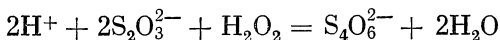
водорода. Доказано, что ионы иода сначала реагируют с пероксидом, образуя ионы иодноватистой кислоты  $\text{IO}^-$ :



а затем эти ионы вступают во взаимодействие с ионом тиосульфата:



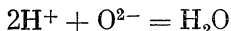
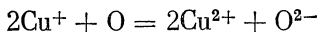
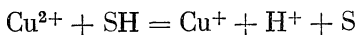
Нетрудно видеть, что, суммировав оба уравнения, получаем балансовое уравнение реакции, в которое ионы иода уже не входят:



Обширные исследования в области выделения промежуточных продуктов каталитических реакций выполнены в Советском Союзе школами Е. И. Шпитальского, Н. И. Кобозева, Г. А. Богданова и других. В качестве катализаторов в жидких средах применяются различные кислоты (серная, фтористоводородная), галогениды (фторид бора) и особенно часто соли переходных металлов. Ионы металлов катализируют разнообразные реакции окисления, восстановления, разложения и т. д.

Ионы металлов функционируют в качестве катализаторов по различным механизмам. Простейший из них заключается в том, что ион металла периодически изменяет степень окисления и таким образом катализирует окислительно-восстановительный процесс.

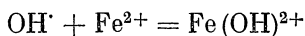
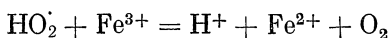
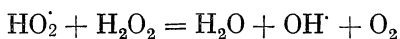
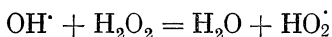
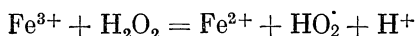
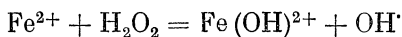
Пусть  $\text{SH}$  — исходное окисляемое вещество.  $\text{Cu}^{2+}$  — ион-катализатор:



Фактически эта простая схема часто осложняется, так как различные окисляемые вещества, например аскорбиновая кислота, пирогаллол, цистеин образуют соединения с ионом металла и переход электрона совершается внутри комплекса металл — окисляемое вещество.

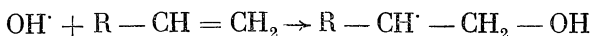
Наиболее общим механизмом катализа ионами металлов, по-видимому, является радикально-цепной. Примером, показывающим, каким образом ионы металлов выполняют функции катализаторов в цепных реакциях с участием радикалов, может служить хорошо известная

реакция разложения пероксида водорода в водном растворе. Этот процесс ускоряется некоторыми анионами, катионами и оксидами переходных металлов, комплексными соединениями, специфическим ферментом (каталазой) и даже просто поверхностями угля, песка и других веществ. Ускорение иногда бывает настолько значительным, что ход разложения концентрированных растворов папомипает взрыв. Исследование каталитического действия ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  привело к заключению, что реакция совершается через промежуточные стадии, на которых активными участниками процесса являются радикалы  $\text{OH}^\cdot$  и  $\text{HO}_2^\cdot$ :



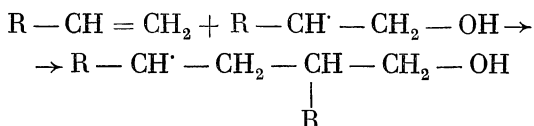
Роль ионов металла заключается в стимулировании процесса зарождения радикалов.

Этот же процесс лежит и в основе того каталитического действия, которое ионы переходных металлов оказывают на реакцию полимеризации — постепенного наращивания длины цепеобразной молекулы. Функции ионов металлов в этом случае определяют термином «иницирование». Ионы являются лишь инициаторами процесса — начинают его, а затем он развивается самостоятельно. Схема такого иницирующего действия несложна. Предположим, требуется провести полимеризацию соединения  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , где R какая-либо органическая группа ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и т. д.). Введем в среду ионы железа и пероксид водорода. Как видно из этой схемы, в среде сейчас же появятся радикалы  $\text{OH}^\cdot$ . Они очень активны и, реагируя с молекулой  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , образуют сложные радикалы:



В этом радикале на группе  $\text{CH}$  имеется неспаренный электрон, что и отмечается точкой. Этот радикал в свою

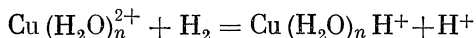
очередь взаимодействует с другой молекулой  $R-CH=CH_2$ , и цепь атомов удлиняется:



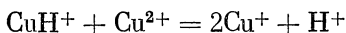
Возникший радикал реагирует далее; постепенно образуется огромная молекула полимера. Разнообразие каталитических функций ионов металлов очень велико. Ионы переходных металлов образуют комплексные соединения, обладающие иногда исключительно высокой активностью.

В природе катализаторы, являющиеся комплексными соединениями, выполняют ответственные функции. Комплексное соединение кобальта — витамин  $B_{12}$  необходим для процессов кроветворения, металлопорфирины железа входят в состав гемоглобина, ферментов каталазы и пероксидазы, магний является важнейшей составной частью хлорофилла и т. д.

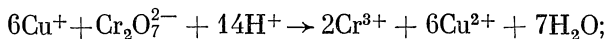
Недавно было показано, что даже восстановление ионов дихромата молекулярным водородом катализируется ионами серебра или меди. Ион двухвалентной меди гидратирован — он окружен молекулами воды. Реагируя с водородом, такой ион восстанавливается:



причем образуется водородное соединение меди. Взаимодействуя с ионом, оно дает одновалентную медь:

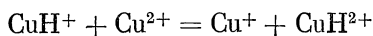


(для упрощения записи опускают гидратирующие молекулы  $H_2O$ ). Ион  $Cu^+$  с ионом дихромата образует комплекс  $Cu^+(Cr_2O_7)^{2-}$ , реагирующий с ионами водорода:



при этом восстанавливается ион хрома и снова получается двухвалентный ион меди.

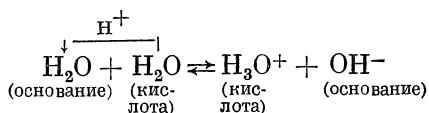
Возможно, что восстановителем в этой реакции является не ион  $Cu^+$ , а ион  $CuH^{2+}$ , т. е. вторую стадию реакции надо писать:



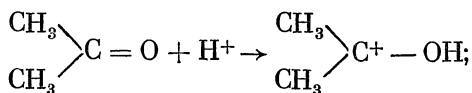
Ионы водорода занимают особое место. Их подвижность и химическая активность исключительно велики, и множество важнейших реакций, протекающих в организмах, связано с деятельным участием этих маленьких однозарядных катионов. Значительна роль ионов водорода и в химических процессах, составляющих основу многих отраслей промышленности.

Присоединение и последующее отщепление ионов водорода в различных участках молекулы иногда сопровождается перераспределением связей и перестройкой молекулы. В этом случае ион водорода играет роль катализатора. В таком процессе должны принимать участие (кроме вещества, испытывающего превращение) два соединения: одно — отдающее водородный ион, другое — присоединяющее его.

Если в каталитической реакции ионы водорода отщепляются от гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , то такой катализ называют специфическим кислотно-основным; если же протоны отщепляются от какой-либо недиссоциированной молекулы, то говорят об общем кислотно-основном катализе. Способность многих веществ действовать в каталитических реакциях в качестве источника (донора) протонов привела А. Бренстеда к выводу, что кислотой вообще целесообразно называть соединение, которое может отщеплять протоны, а основанием — соединение, присоединяющее протоны. Поэтому, например, вода является и кислотой (она может отдать протон) и основанием (молекула присоединяет протон, образуя гидроксоний):

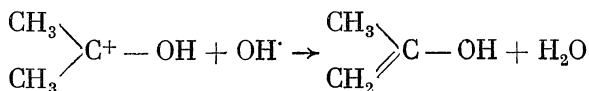


Ход реакций в типичных случаях кислотно-основного катализа лучше всего поясняют примеры. Так, реакция ацетона с иодом ускоряется ионами водорода, причем первой (медленной) стадией является присоединение протона, отщепившегося от иона гидроксония:

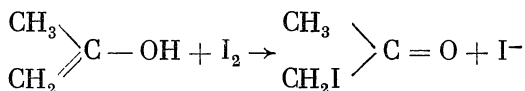




затем следует более быстрая стадия отщепления протона и образования особой формы ацетона, которую называют енольной:



Енол вступает в реакцию с иодом легко:



Как видно, ион водорода сделал свое дело: вызвал благоприятную для реакции перестройку молекулы, затем перешел к основанию  $\text{OH}^-$ . Следовательно, просто вода может в той или иной мере вызвать этот каталитический эффект. Добавление кислоты повышает концентрацию ионов водорода и ускоряет процесс. Скорость его определяется медленной стадией, т. е. именно той, которая заключается в присоединении протона.

В случае кислотно-основного катализа протон переходит от катализатора (кислоты) непосредственно к превращаемому веществу (кислотный катализ) или в обратном направлении — от вещества к основному катализатору (основной катализ).

## РЕАКЦИИ В ЭМУЛЬСИЯХ

Поверхность, разграничивающая фазы, не обязательно должна быть плоской, как поверхность воды в стакане. Возможно, что одна фаза представляет, например, мельчайшие капли масла, распределенные в водной среде, или капельки воды в воздухе. Первая из таких систем относится к классу эмульсий, вторая представляет собой туман и относится к классу аэрозолей (от слов «аэр» — воздух и «золь» — название коллоидных растворов).

Общая граничная поверхность, получаемая при образовании капель, может быть большой, и тогда соответственно все реакции, происходящие на границе, приобретают важную роль. Особенности поверхностных явлений в эмульсиях и аэрозолях составляют предмет изучения в коллоидной химии. Ввиду большего значения

эмульсионных реакций для производства полимеров рассмотрим в сжатой форме механизм полимеризации в эмульсиях.

Этот процесс происходит в естественных условиях в клетках растений (гевее или других каучуконосов), в которых образуются полимерные частицы каучука. Именно наличие в соках растений эмульсий полимеров и послужило отправной точкой для организации исследований полимеризации в каплях жидкости. Одним из первых, кто еще в 30-х годах обратил внимание на перспективы эмульсионной полимеризации углеводов, был известный специалист в области химии каучука — профессор Б. А. Догадкин.

В настоящее время методом эмульсионной полимеризации широко пользуются в производстве полимерных материалов. Эмульсию из частиц мономера (исходное вещество, молекулы которого невелики и, соединяясь, образуют цепеобразную молекулу полимера) делают более устойчивой, добавляя в нее особые поверхностно-активные вещества — эмульгаторы (это могут быть мыла). Молекулы эмульгатора обвалакивают каплю мономера и препятствуют каплям сливаться друг с другом. В тот же раствор вводят инициаторы. Назначение инициаторов — создать в среде свободные радикалы, которые реагируют с небольшими молекулами мономера, соединяют их и постепенно превращают в полимерные. Как действуют радикалы, мы уже знаем. Практически пользуются или нестойкими веществами, которые, разлагаясь при нагревании, дают радикалы, или применяют ионы металлов (железо, кобальт) в смеси с пероксидными соединениями. В главе о цепных реакциях описано, как в таких смесях образуются радикалы.

Не всегда бывает ясно, в каком именно месте коллоидной системы (эмульсии) идет реакция полимеризации; предполагается, что в некоторых случаях она протекает в поверхностном слое на границе капли — там, где имеется слой эмульгатора. В исследованиях академика С. С. Медведева и его учеников было обнаружено, что иногда в процессе полимеризации образующийся в слое поверхностно-активного эмульгатора полимер отчасти растворяет мономер, так, что полимеризация идет в полимерно-мономерных частицах, т. е. в растворе полимера в мономере. Если инициаторы растворимы в

мономере, полимеризация протекает внутри капель эмульсии, полимер получается в виде сравнительно крупных частиц (суспензия).

Образование коллоидных систем наблюдается и в других реакциях. Как было доказано в обширных исследованиях Н. М. Эмануэля, Е. Т. Денисова, Д. Г. Кнорре, Л. С. Вартаняна, З. К. Майзуса и других ученых, окисление углеводов (процесс, имеющий большое производственное значение) протекает с участием радикалов (см. «Цепные реакции»). Радикалы появляются в результате действия кислорода, а если к углеводороду добавлены соли металлов переходного типа (железо, кобальт), то при реакции между гидроперекисями и ионами металлов соединения металлов вводят в углеводород в виде солей жирных или нафтенных кислот. Недиссоциированные молекулы соли (в углеводородах не происходит электролитической диссоциации) объединяются в крупные коллоидные частицы (мицеллы). Взаимное притяжение частиц солей обусловлено наличием у них дипольного момента.

Вследствие образования мицелл молекулярная масса частиц сильно возрастает; так, если к смазочному маслу прибавить 0,02 — 0,08% стеарата меди и измерить молекулярную массу соли, то окажется, что вместо теоретического значения 347 у. е., соответствующего простой молекуле стеарата, молекулярная масса достигает 5000 у. е. Соль никеля и лауриновой кислоты, характеризующаяся особенно большим дипольным моментом, образует мицеллы, масса которых равна 20000 у. е. Иногда внутри мицелл происходит образование сложных комплексных (многоядерных) соединений. Появление мицелл сказывается на скорости окисления масел. Если стремление частиц соли к объединению выражено слабо, скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора. Однако, как только начинается образование коллоидных частиц, скорость окисления снижается, потому что скорость вообще приблизительно пропорциональна числу частиц катализатора. На создание крупных частиц расходуются больше вещества, и в конечном счете при определенной концентрации соли дальнейшее ее увеличение ведет только к росту размеров мицелл.

## РЕАКЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

В предыдущих главах были рассмотрены особенности химических превращений в газовой, жидкой и твердой средах. Практически часто встречаются поверхности, которые отделяют одну фазу от другой. Так, поверхности частиц, образующих почву, грани кристаллов, из которых сложены горные породы, внешние слои металла в любом металлическом изделии, наружные слои бумаги в книге и т. д. представляют собой границы между твердой фазой (минерал, металл и т. д.) и газообразной (атмосферный воздух). Огромная поверхность океанов и морей является граничной между газовой и жидкой фазами.

Человек в своей повседневной деятельности наблюдает изменения в состоянии фазовых границ, вероятно, чаще, чем процессы внутри фаз. Это объясняется тем, что химические взаимодействия твердых и жидких тел начинаются с контакта их поверхностей, а превращения внутри фаз проявляются в изменении поверхностных свойств. Так, окисление железа на воздухе начинается с внешних слоев металла и ход ржавления определяется именно состоянием поверхности; процесс испарения жидкости, т. е. переход от жидкости к пару, протекает на границе жидкость — воздух — пар и заканчивается исчезновением поверхности жидкости. Огромное число биологических процессов, в том числе всасывание питательных веществ, дыхание и т. д., происходит на поверхности клеток или их органелл, причем состояние клеточной оболочки играет важнейшую роль.

Обширные области коллоидной химии и катализа охватывают множество явлений, в которых химические реакции развиваются на поверхностях раздела фаз. Имеют ли такие реакции характерные особенности, оправдывающие их подробное изучение? Да, несомненно. Каждый год приносит новые, интересные открытия, относящиеся к процессам на фазовых границах. Специальные институты занимаются каталитическими реакциями на границе твердое тело — газ или жидкость, международные конгрессы созываются для рассмотрения вопросов о том, что происходит на биологических мембранах, т. е. на границах, возникающих в клетках. Целая армия ученых трудится над исследованием явлений коррозии;

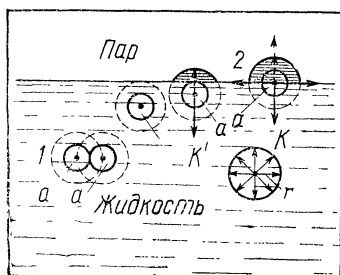


Рис. 36. Силы, действующие на молекулу внутри раствора (1) и на границе жидкость — пар (2).

С общей точки зрения можно утверждать, что отличие в состоянии молекулы внутри фазы (в глубоко лежащих слоях воды) от ее состояния на границе (в поверхностном слое воды) с паром или воздухом, заключается в том, что в пограничном слое молекула подвергается действию несимметричного силового поля (рис. 35). Это значит, что такая молекула подвергается со стороны жидкости более сильному притяжению, чем со стороны пара (рис. 36).

Пар менее плотен, чем жидкость, и поэтому понятно, что поверхностные молекулы сильнее втягиваются внутрь жидкости, чем внутрь пара (рис. 36). Отсюда следует простой вывод: если довести плотность пара до столь большой величины, что она будет равна плотности жидкости, то граница между обеими фазами исчезнет. Это на самом деле так и есть. Нагревая жидкость в запаянной прочной трубке до так называемой критической температуры, можно наблюдать исчезновение мениска, т. е. границы жидкость — пар. Для воды, например, эта температура равна 375 °С.

Второй вывод заключается в том, что в обычных условиях стремление молекул поверхности втянуться внутрь должно сжимать жидкость — поверхность ее должна стремиться достигнуть минимальной величины. Это тоже подтверждается опытом: жидкость вне действия внешних сил всегда принимает форму шара — тела, имеющего минимальную, возможную для данной массы поверхность.

Молекулы на поверхности разделяющей фазы в общем случае подвергаются действию сил, направленных в

быстро развивается обширная ветвь естествознания — коллоидная химия, изучающая главным образом процессы на границах фаз. Металлургия, физика металлов и полупроводников, химия красителей, фармацевтическая химия и многие другие науки требуют все более точных данных о том, что же происходит, когда молекулы попадают на границу раздела двух фаз.

сторону одной из фаз (рис. 36). Результатом этого явления будет, во-первых, уплотнение (сгущение) молекул на границе фаз и во-вторых, возможно, и химические изменения в состоянии молекул, зависящие от особенностей и природы фазовой границы. Рассмотрим сначала простые случаи процессов на границах фаз, когда не происходит существенных изменений в химическом состоянии молекул.

На границе раздела твердое тело — газ сосредоточиваются молекулы газа. Это явление носит общее название адсорбции. «Сорбция» означает поглощение, а приставка «ад» указывает на характер процесса: молекулы присоединяются, или примыкают к поверхности (рис. 35).

В физике употребляется также термин «абсорбция». Он означает, что поглощение происходит внутри массы поглощающего вещества (говорят, например, об абсорбции света в жидкостях, т. е. о поглощении света при прохождении его через слои жидкости).

Силы, удерживающие молекулы газа на поверхности твердого тела, могут иметь различную природу. В простейшем случае это силы Ван-дер-Ваальса — силы притяжения, которые вообще действуют между любыми молекулами; они довольно слабы, но обуславливают определенное уплотнение газа на поверхности. Адсорбция за счет сил Ван-дер-Ваальса наблюдается, например, при поглощении кислорода или азота поверхностью стекла, кварца, ионных кристаллов типа хлорида натрия и т. д.

Высказывалось предположение, что именно сгущение газа и является причиной каталитического действия поверхностей. Действительно, многие твердые тела ускоряют, и очень энергично, химические реакции между веществами, одно из которых или оба адсорбируются поверхностью твердого тела. Так, платина и палладий настолько увеличивают скорость реакции между водородом и кислородом, что внесенные в смесь этих газов, вызывают взрыв. Мелко раздробленный никель является сильнейшим катализатором для реакции присоединения водорода к ненасыщенным соединениям и т. д. Однако было доказано, что в этих случаях простого сгущения газа за счет адсорбции недостаточно, чтобы можно было объяснить столь большой каталитический эффект. Дело в том, что адсорбция часто происходит в результате действия более мощных сил, чем силы Ван-дер-Вааль-

са, — сил химической связи. Химическая связь, энергия которой в 10 — 20 раз превышает энергию ван-дер-ваальсовой связи, возникает, если атомы адсорбирующего вещества (адсорбента) соединяются с атомами адсорбируемого вещества (адсорбата) за счет общих электронов. Образование пары общих электронов означает, что данный атом или молекула поглощенного вещества (адсорбата) и соответствующие атомы поглотителя (адсорбента) уже нельзя рассматривать как разные частицы: они сделались составными частями нового поверхностного соединения. Понятно, что при этом произошли более или менее глубокие изменения в состоянии электронов тех и других частиц; изменилась и химическая активность адсорбированных атомов. Возможно, что при адсорбции некоторые ранее существовавшие связи будут разорваны и произойдет, например диссоциация молекулы на атомы или значительно ослабнут межатомные связи. Так, при адсорбции водорода на поверхности палладия разрываются связи в молекуле  $H_2$  и образуются атомы водорода, соединенные с металлом общими электронами.

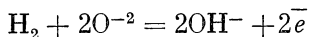
При адсорбции кислорода на платине уменьшается прочность связи между атомами кислорода и т. д. По этой причине адсорбция этого типа (хемосорбция, как ее называют) и обуславливает разнообразные каталитические эффекты поверхностей твердых тел. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

Молекулы, связанные силами физической адсорбции, очень быстро покидают поверхность и заменяются новыми. В среднем молекула проводит в связанном состоянии приблизительно  $2 \cdot 10^{-9}$  сек. Энергия, выделяющаяся при такой адсорбции, близка к теплоте сжижения газа. Все это указывает на отсутствие признаков химического взаимодействия при адсорбции за счет сил Ван-дер-Ваальса.

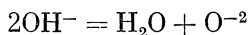
При адсорбции водорода на переходных металлах, в частности на вольфраме, электрон атома водорода переходит к металлу, а атомы водорода соединяются с атомами металла ковалентной связью.

Очень четко выражена химическая природа взаимодействия водорода с адсорбентом при поглощении водорода оксидом цинка. По-видимому, молекулы водорода сначала реагируют с отрицательно заряженными ионами кислорода, которые входят в состав кристалла оксида.

При этом один атом водорода взаимодействует с одним ионом кислорода, образуя гидроксид-ион и освобождая электроны:



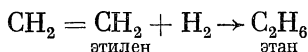
Электроны движутся в кристаллической решетке оксида, переходя от одного иона к другому. Химическое изменение в этом случае так глубоко, что при нагревании оксида цинка, поглотившего водород, выделяется уже не водород, а вода:



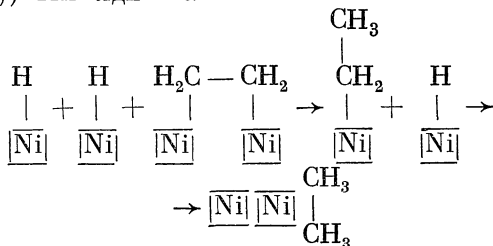
Такая хемосорбция называется необратимой.

### ПРИМЕРЫ КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛАХ И ОКСИДАХ

Одним из примеров каталитического действия металлов является реакция гидрирования (присоединения водорода) двойной связи. Этот процесс протекает легко на поверхности никеля и других переходных металлов. В простейшем случае водород присоединяется к двойной связи в молекуле этилена:



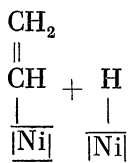
Предполагается, что молекула этилена закрепляется на поверхности никеля двумя точками, причем связи между атомами углерода не разрываются полностью. Атомы водорода, вероятно, также соединены с катализатором, так что общая схема реакции (по Поляни и Гринхалу) выглядит так:



Символ  $\boxed{\text{Ni}}$  обозначает атом катализатора (никеля). Согласно этой схеме реакция совершается между адсорбированными частицами (атомы водорода и молекулы этилена). Скорость всего процесса в целом определяется



скоростью удаления продуктов реакции с поверхности катализатора или скоростью адсорбции. Необходимо заметить, что, несмотря на сравнительную простоту реакции гидрирования этилена, до сих пор вопрос о ее механизме вызывает споры. Приведенная схема—одна из возможных, но отнюдь не единственная. Даже форма, в которой удерживаются на металле молекулы этилена, является объектом дискуссий. Кроме вышеприведенной ассоциативной адсорбции, при которой от молекулы этилена не отрываются атомы водорода, возможна и диссоциативная адсорбция, характеризующаяся отщеплением атома водорода:



Тонкими физическими методами исследования удалось доказать, что адсорбция с диссоциацией также происходит на катализаторе, хотя и в гораздо меньших масштабах. Водород, отрывающийся от молекулы этилена, частично используется для гидрирования других молекул этого углеводорода (процесс самогидрирования).

Уже в этих примерах можно видеть, что расстояние между атомами углерода в молекуле этилена и расстояние между атомами катализатора должно находиться в определенном соотношении друг к другу. Слишком большая разница в этих расстояниях, очевидно, будет препятствовать катализу. В более сложных случаях геометрическое соответствие молекулы вещества и решетки катализатора является важным фактором, не менее существенным, чем факторы, зависящие от энергии разрываемых и образующихся связей.

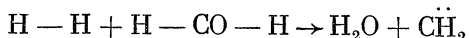
Академик А. А. Баландин создал теорию катализа (теорию мультиплетов), в которой учитываются и геометрические и энергетические особенности, обусловленные природой катализатора и превращаемой молекулы.

Другим примером каталитического действия твердой поверхности является важнейшая реакция гидрирования оксида углерода (II), позволяющая превращать сравнительно дешевую смесь оксида с водородом (водяной

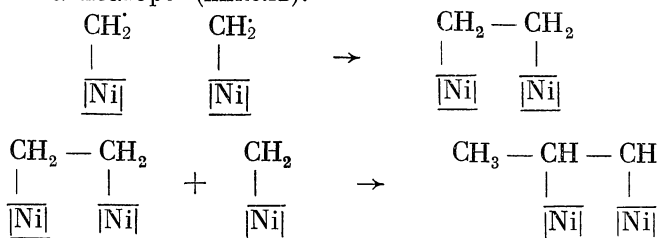
газ) в углеводороды или их производные. Катализаторами в этом процессе служат металлы: железо, кобальт, никель, рутений. Добавки оксидов магния, тория, циркония повышают активность катализаторов. На никелевом катализаторе получают газообразные и жидкие парафиновые углеводороды, на рутениевом — преимущественно высокомолекулярные твердые парафины, на железе, активированном различными оксидами, — в основном олефины и немного спиртов.

И в этом случае механизм реакции не вполне установлен. Большое значение придают образованию поверхностных карбидов. Реакция протекает через три стадии.

*Первая стадия.* CO и H<sub>2</sub> образуют H—CO—H, которые с молекулой водорода дают радикалы метилена CH<sub>2</sub><sup>•</sup>:

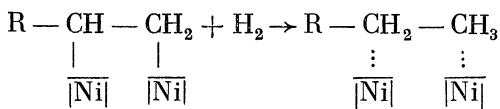


*Вторая стадия.* Радикалы метилена полимеризуются на катализаторе (никель):



Цепочка атомов углерода таким путем нарастает.

*Третья стадия.* Гидрирование:



### КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Все реакции, которые были рассмотрены в предыдущих главах, протекали в растворах, газах или твердых средах, но во всех случаях реакционное пространство было отделено от внешнего какой-либо перегородкой — стенкой сосуда, содержащего газы, стенками стакана или колбы, в которых находилась жидкость и т. д.

Условия, характерные для реакций в биологических системах, например в клетках организма, существенно отличаются. Химический процесс разворачивается в этом случае не в стеклянной колбе, а в пространстве, ограниченном мембранами, т. е. оболочкой клетки, состоящей из белков и липидов и обладающей проницаемостью по отношению к некоторым веществам.

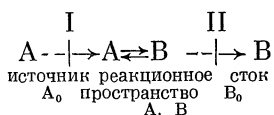
Реакция, следовательно, протекает не в изолированной, а в открытой системе. Предположим, что процесс состоит в превращении вещества А в вещество В:



при этом реакционное пространство отделено от области, содержащей А, перегородкой (мембраной), пропускающей только молекулы А, а от области, содержащей В, мембраной, проницаемой только для В.

Строя такую модель, мы не особенно уклоняемся от реальных условий — явления избирательной проницаемости широко распространены в природе и играют в биохимии клетки важную роль.

Химический процесс в моделируемой системе состоит из последовательных стадий: 1) диффузия вещества А через первую мембрану, 2) реакция во внутренней зоне (реакционное пространство), 3) удаление В посредством диффузии этого вещества через вторую мембрану. Область, где находится А, часто называют источником, а область, содержащую В, — стоком. Схематически всю систему можно представить так:



Обозначим концентрации веществ так:  $[A]_0$  — в источнике,  $[B]_0$  — стоке и  $[A]$ ,  $[B]$  — реакционном пространстве.

Введем еще обозначения для констант скоростей прямой и обратной реакций  $k_1$  и  $k_2$  и коэффициентов диффузий веществ (А и В) через мембраны —  $k_A$  и  $k_B$ . Рассмотрим баланс вещества А в реакционном пространстве. Концентрация А возрастает за счет поступления А через первую мембрану и убывает в результате реакции  $A \rightarrow B$ , но обратная реакция  $B \rightarrow A$  увеличивает концентрацию

[A], поэтому в итоге скорость изменения концентрации [A] будет равна:

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = k_A([A]_0 - [A]) - k_1[A] + k_2[B]$$

Вещество В получается из А со скоростью  $k_1[A]$ , а расходуется, во-первых, в обратной реакции — со скоростью  $k_2[B]$  и, во-вторых, в процессе диффузии через вторую мембрану со скоростью  $k_B \cdot ([B] - [B]_0)$ , так как скорость диффузии пропорциональна разности концентраций вещества по обе стороны мембраны. Отсюда следует, что скорость изменения концентрации В будет:

$$v_B = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] - k_B([B] - [B]_0)$$

В равновесных системах равновесие наступает, когда скорости прямой и обратной реакций делаются равными друг другу. В открытых системах равновесию соответствует наступление стационарного состояния, при котором скорости отдельных процессов таковы, что концентрации веществ А и В в реакционном пространстве перестают изменяться. Это состояние поддерживается непрерывным притоком вещества из источника и соответствующим удалением продуктов реакции в сток. При стационарном состоянии система, в которой оно установилось, способна к саморегулированию. Например, если в силу каких-то причин скорость превращения А и В увеличилась, то уменьшение концентрации А вызовет, во-первых, усиление диффузии А через первую мембрану (так как возрастает разность концентраций А по обе стороны перегородки I), во-вторых, приведет к увеличению скорости диффузии В через вторую мембрану (по тем же причинам). В результате концентрации веществ начнут изменяться и опять установится стационарное состояние.

Система, следовательно, может находиться в нескольких стационарных состояниях. Для жизни организма очень важно, чтобы скорости различных реакций сохранялись постоянными во времени, так как это обеспечивает устойчивые режимы работы ферментов и других звеньев сложной системы обмена веществ. Поэтому способность открытых систем к саморегулированию имеет большое значение в биохимии и биологии. В стационар-

ном состоянии концентрации веществ [A] и [B] будут следующие:

$$[A] = \frac{k_1 k_2 [A]_0 + k_A k_1 [A]_0 + k_2 - k_1 [B]_0}{k_2 k_A + k_B k_A + k_B k_1};$$

$$[B] = \frac{k_1 k_A [A]_0 + k_B k_A [B]_0 - k_1 k_B [B]_0}{k_2 k_A + k_B k_A + k_B k_1}$$

Оба эти уравнения получаются, если, приравняв к нулю скорости, решать полученную систему по правилам решения двух уравнений с двумя неизвестными. Следует обратить внимание на то, что концентрации веществ А и В в реакционной зоне с момента стационарного состояния зависят от концентраций веществ в источнике и стоке, но не зависят от начальных концентраций А и В в реакционном пространстве. Это тоже характерно для процессов в открытой системе.

Другим интересным случаем являются процессы, протекающие в колебательном (периодическом) режиме; — реакция при этом не достигает состояния равновесия; одни и те же состояния реакционная смесь проходит периодически. Чтобы представить ход такой реакции более наглядно, прибегают обычно к аналогии с взаимоотношениями хищников и животных, которые становятся их жертвами.

Эта аналогия имеет и другое значение: в природе отношения между числом хищников, например волков, и числом их жертв, например оленей, складываются именно так, как следует из уравнений реакций, идущих в «колебательном» режиме. Ограничимся только аналогией, так как уравнения математически довольно сложны. Пусть вначале имеется некоторое число оленей и волков. Волки поедают оленей, и за счет этого процесса численность хищников растет, а численность жертв убывает. Наступает момент, когда волкам уже не хватает пищи. Они начинают вымирать, и уменьшение их числа, конечно, сказывается на увеличении поголовья оленей. Возрастание числа оленей соответствует увеличению запасов пищи для волков; волки опять начинают размножаться, и процесс повторяется, приобретая циклический характер. Периодически повторяющиеся реакции в настоящее время известны и активно изучаются.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

### Цепные реакции в жидкой фазе.

#### Каталитическое разложение пероксида водорода

**Техника выполнения.** К 50 мл пероксида водорода (10-процентной концентрации), налитой в стакан емкостью 250 — 300 мл, добавьте 1 — 2 мл 3—4-процентной концентрации раствора хлорида железа (III). Через некоторое время начинается энергичное выделение пузырьков.

Прodelайте тот же опыт с раствором хлорида меди (II), имеющим молярную концентрацию. Сравните интенсивность выделения пузырьков с предыдущим опытом.

**Пояснения к опытам.** Реакция разложения пероксида водорода ионами железа является цепным процессом, протекающим в несколько стадий. Обратите внимание на последовательность реакций (описаны на стр. 141). В опыте пузырьки выделяются не сразу: хлорид железа (III) сначала восстанавливается (вторая строчка в последовательности уравнений на стр. 141).

Ионы меди — менее активные катализаторы, чем ионы железа. Этим и объясняется разница в интенсивности выделения пузырьков. Активность ионов меди резко возрастает в результате присоединения к ним молекулы аммиака (см. следующий опыт).

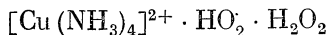
#### Роль промежуточных продуктов.

#### Разложение пероксида комплексным соединением меди

**Техника выполнения.** В цилиндр емкостью 500 мл налейте 0,5 — 1,0 мл раствора заранее приготовленного аммиаката меди (2 — 3-процентный раствор). Добавьте 50 мл 10-процентного раствора пероксида водорода. Наблюдайте за энергичным выделением пузырьков кислорода.

**Пояснение к опыту.** Цилиндр следует взять пошире, так как жидкость иногда вспенивается и может выплеснуться из цилиндра.

При разложении пероксида аммиакатом существенную роль играют уже не цепи (их длина не велика), а промежуточные комплексы. Вероятный состав их:



## Реакции на границе раздела фаз. Поверхностное горение

Примером реакции, развивающейся на границе раздела твердое тело — газ, может служить поверхностное горение спирта или ацетона на оксиде хрома. Оксид хрома (III) здесь проявляет каталитические свойства.

**Техника выполнения.** На асбестовую сетку положите небольшой кусочек ваты, смоченный спиртом или ацетоном. Ватку засыпьте сверху порошком  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Пары спирта или ацетона медленно диффундируют через слой оксида. К поверхности оксида поднесите горящую лучинку. Окисление органического вещества происходит только на поверхности. Температура поднимается настолько, что поверхность оксида раскаляется.

**Пояснение к опыту.** Если для опыта применен этиловый спирт, то легко можно почувствовать характерный запах ацетальдегида (один из продуктов окисления). Оксид хрома (III) для этого опыта целесообразно применять свежеполученный. Для получения его нагрейте в закрытом тигле или большой пробирке дихромат аммония до первых признаков разложения.

## Влияние растворителя.

### Взаимодействие цинка с хлороводородом

В пробирке приготовьте раствор хлороводорода в бензоле. Для этого через бензол пропустите струю осушенного хлороводорода, полученного действием концентрированной серной кислоты на сухой хлорид аммония. Бензол в количестве 8—10 мл можно налить в широкую пробирку. Другая такая же пробирка с газоотводной трубкой служит прибором для получения хлороводорода. Достаточно пропускать газ в течение 5 мин.

Опустите в бензольный раствор хлороводорода кусочек цинка. Признаков реакции незаметно. Опустите теперь кусочек цинка в водный раствор хлороводорода, т. е. в соляную кислоту. Наблюдается выделение водорода.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

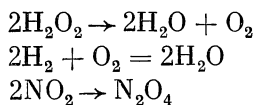
**К**аждый из читателей, вероятно, имеет представление о той атмосфере таинственности, которой были окружены работы средневековых алхимиков. Им приходилось зашифровывать и скрывать результаты своей работы не только от невежд, способных обвинить их в колдовстве, но и, по возможности, друг от друга. Химик в своей лаборатории был, по существу, предоставлен самому себе. Основой исследования служили опыт и интуиция, что приводило порой к совершенно непредвиденным результатам, иногда великим, а чаще ошибочным или трагическим.

На помощь же современному химику спешат прийти не только коллеги, но и исследователи других, порой далеких от химии, областей науки: математики, кибернетики, специалисты по электронике и создатели быстродействующих ЭВМ. Ныне химики пользуются всеми возможностями ширящейся научно-технической революции и имеют на вооружении практически весь арсенал методов и приборов, предоставленный в их распоряжение благодаря успехам не только химии, но и физики и математики. От правильного выбора и умелого применения этих методов, которые по мере развития науки становятся все более многочисленными и сложными, во многом зависит успех работы химика-исследователя.



## МЕТОДЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ СЛЕДИТЬ ЗА ВСЕЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМОЙ

Измерение объема или давления в газовой фазе. При течении довольно большого числа реакций наблюдается выделение или поглощение газа. Этот расход может быть сопоставлен со скоростью химического превращения. Кроме того, можно определить смещение равновесия в ту или иную сторону, если число молекул исходных веществ отличается от числа молекул продуктов реакции:



Например, измеряя количество выделившегося кислорода в реакции разложения пероксида водорода, можно судить о характере протекающего процесса и делать заключения о его скорости.

**Адсорбция.** Концентрирование молекул того или иного вещества на поверхности, разделяющей две фазы, помогает следить за течением реакции. Кинетика адсорбции зависит от концентрации данного вещества в объеме, а также от его природы. Различают физическую и химическую адсорбции. В первом случае вещество сравнительно слабо удерживается на поверхности, где оно концентрируется. При химической адсорбции (хемосорбция) взаимодействие вещества с поверхностью значительно и может приводить к образованию так называемых поверхностных соединений. Различная степень взаимодействия веществ используется при хроматографии, которая позволяет разделять смесь на компоненты и определять содержание каждого из них. Определяя присутствие одного из этих веществ и изменение его концентрации во времени, можно следить за ходом процесса в целом.

**Электрохимические измерения.** Когда в реакции участвуют ионы, то обычно наблюдается при этом изменение способности раствора проводить электрический ток. Это связано с переносом зарядов, а если при этом меняется степень окисления участников процесса, то с изменением концентрации будут меняться и электрохимические характеристики. Аккумулятор по

мере работы будет расходовать одни химические вещества, и в нем будут накапливаться другие (электрохимически неактивные); химические реакции на электродах приведут к разрядке аккумулятора. Следовательно, скорость разрядки аккумулятора может указывать на скорость протекания в нем химической реакции.

За ходом реакции нейтрализации кислоты основанием можно следить не по изменению цвета индикатора, а по изменению электрохимических характеристик (электродному потенциалу). Если при этом образуется несколько состояний взятых кислоты и основания, то появлению каждого из них будет соответствовать свой скачок потенциала системы.

При окислительно-восстановительных процессах каждая степень окисления будет отражаться на величине электрохимической характеристики, по которой следят за ходом реакции. Хорошим примером может быть взаимодействие перманганата калия с щавелевой кислотой. По мере протекания реакции электропроводность раствора падает, так как образуется плохо диссоциирующее соединение — вода.

**Х р о м а т о г р а ф и я.**  
Если капнуть раствором двух красителей на промокательную бумагу, то образуется пятно, в котором можно различить два круга разного цвета, расположенных как бы один в другом. Это вызвано разной степенью связи красителей с бумагой. На таком принципе основан хроматографический анализ в кинетических исследованиях.

Более совершенна хроматография не на твердой поверхности (бумаге), а метод, при котором реакционную смесь пропускают в виде газа через жидкость, покрывающую частицы твердого носителя.

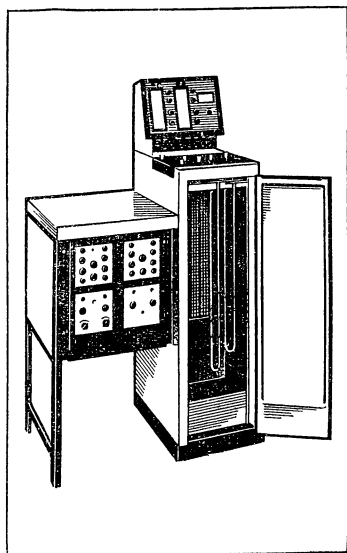


Рис. 37. Газожидкостный хроматограф.

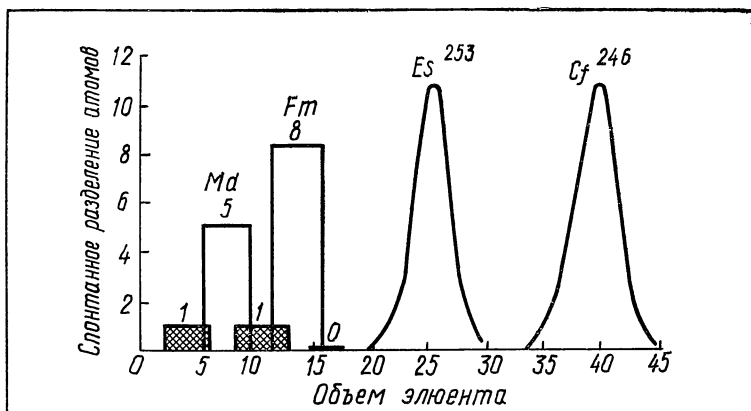


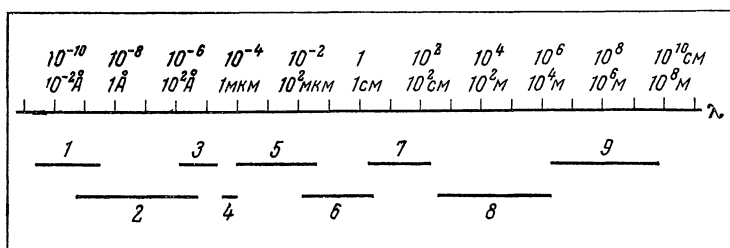
Рис. 38. Хроматограмма, полученная при разделении смеси радиоактивных изотопов атомов тяжелых элементов: менделеевия, фермия, эйнштейния, калифорния.

Образец (пробу, взятую из реакционной смеси) вводят в нагретую систему (рис. 37), откуда вещества в виде паров выносятся инертным газом (азотом, гелием или аргоном) и проходят через жидкость, адсорбированную на носителе. Происходит распределение частиц между различными участками носителя. После того как вся смесь веществ распределилась на носителе в соответствии со своими способностями связываться с поверхностью, газ (азот, гелий и т. п.), который все это время продолжал поступать сквозь систему, начинает вымывать компоненты. При постоянных условиях опыта (скорость потока, давление, температура) время от момента введения образца до момента выхода из колонки характерно для каждого соединения. Обычно момент выхода фиксируется по разнице теплопроводности чистого газа и газа, содержащего пары веществ. За счет различия в теплопроводности создается разность температур и, соответственно, разность электрических сопротивлений проволочек, помещенных в газ. Это фиксируется на бумажной ленте, где на графике (рис. 38) появляется пик, площадь которого служит мерой количества вышедшего из хроматографа соединения. Таким образом узнают, какие вещества и в каком количестве содержатся во взятой реакционной пробе.

## МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА НАБЛЮДЕНИИ ЗА ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ МОЛЕКУЛ

О к р а с к а и с п е к т р ы с о е д и н е н и й. Способность поглощать электромагнитное излучение — общее свойство всех молекул. Если поглощается часть лучей видимого спектра, то вещество обладает окраской. Каждый тип молекул и даже конкретная группа атомов в ней поглощает излучение определенной длины волны, тогда как излучение других длин волн или свободно проходит через вещество или задерживается слабо. Поэтому по набору поглощенных и пропущенных длин волн — спектру соединения — можно отличать одно вещество от другого. Спектры — это своеобразные «отпечатки пальцев» соединений. Если вид спектра полностью совпадает, то вещества одни и те же. Если же совпадения не наблюдается, то по разнице в спектрах можно установить различия в структурах исследуемых соединений.

Человеческий глаз чувствителен лишь к небольшой части (рис. 39) полного электромагнитного спектра, и эта область называется видимой. Кроме нее, есть область более коротких (ультрафиолетовых) волн и длинноволновая (инфракрасная) область, не воспринимаемые сетчаткой человеческого глаза. Основанием для деления всего электромагнитного спектра на указанные три области служит только способность человеческого глаза воспринимать излучение определенных длин волн. Короткие волны, обладающие высокой энергией, и длинные волны с малой энергией человеческий глаз не чувствует.



*Рис. 39.* Шкала электромагнитного излучения:

1— $\gamma$ -излучение, 2—рентгеновские лучи, 3—ультрафиолетовое излучение, 4—видимая область, 5—инфракрасное излучение, 6—микроволновое излучение, 7—ультракоротковолновое излучение, 8—радиоволны, 9—переменные токи.

При взаимодействии электромагнитных волн с молекулами и атомами вещества возникают два вида спектров: поглощения — в результате перехода энергии падающего излучения в энергию частиц вещества; испускания — энергия частиц переходит в энергию излучения. Излучение высокой энергии (ультрафиолетовое и видимое) воздействует в основном на электроны молекул, которые переходят в состояние с большей энергией. Возникают так называемые атомные или линейчатые спектры. Энергия, поглощаемая молекулой, может расходоваться на энергию электронного возбуждения, на переход электронов из одного энергетического состояния в другое, на усиление вращательного движения или изменение колебательного состояния молекулы, на усиление колебательного движения атомов. В сложных молекулах центром возбуждения могут быть отдельные атомы или группы атомов.

При помощи приборов, обладающих способностью различать тонкую структуру спектров, можно следить либо за изменениями всего спектра, либо за какой-то конкретной линией или полосой. Эти приборы — спектроскопы или спектрофотометры — позволяют решить две кинетические задачи. Спектроскопы помогают определить, какие конкретные вещества образуются в процессе реакций. Эти приборы оказывают неоценимую помощь при определении промежуточных продуктов. При помощи спектрофотометров определяют концентрацию того или иного исходного, промежуточного или конечного вещества в течение всего интервала превращений. Спектрофотометрия годится для газов, жидкостей и твердых сред; предметом наблюдений являются как спектры излучения, так и спектры поглощения.

Спектры излучения возникают при высоких температурах, получающихся при пропускании через вещество дугового или искрового разряда, сильном нагревании и т. д. По характеру этих спектров обычно судят о веществе в газообразном состоянии при высоких температурах. В исследовании кинетики реакций эти спектры мало используют. Широко распространены методы исследования, основанные на наблюдении спектров поглощения. По ним часто можно составить ясное представление об особенностях протекания реакций в растворах, а также в твердых телах, причем приборы, употребляемые

для получения спектров поглощения, дают возможность определить не только наличие определенных соединений в реагирующей системе, но также измерить концентрацию этих веществ. Спектрофотометрические методы отличаются большой точностью, и область их применения в кинетических исследованиях с каждым годом расширяется.

Экспериментально спектры поглощения получают, пропуская через исследуемое вещество луч от источника излучения. Затем сравнивают интенсивность луча  $I_0$ , падающего на вещество, и  $I$  — прошедшего через него, которые связаны с концентрацией  $c$  раствора следующим соотношением:

$$\lg(I_0/I) = \epsilon cl$$

Здесь  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего излучения и прошедшего через вещество,  $c$  — концентрация,  $l$  — толщина образца в см,  $\epsilon$  — коэффициент пропорциональности, характерный для каждого вещества и называемый молярным коэффициентом поглощения. По изменению интенсивности можно судить об изменении концентрации.

**Магнитные (спиновые) свойства электронов и ядер.** Движение зарядов всегда, как известно, сопровождается появлением магнитного поля, и наоборот, изменения магнитного поля способны вызвать движение зарядов или их перераспределение. Движение электронов вокруг ядра создает магнитный момент атома; кроме того, у электронов есть собственный магнитный момент, появление которого объясняется вращением электрона наподобие волчка вокруг собственной оси. От английского слова *spining* — вращение — эта характеристика получила название спинового момента или просто спина. Вращательное движение может происходить в двух направлениях — по часовой стрелке и против нее, поэтому и спин имеет соответственно два значения:  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$ . Для протонов, входящих в состав ядер, тоже введена подобная характеристика — спин и, так же как у электронов, значение спина протона может быть либо  $m_1 = +1/2$ , либо  $m_1 = -1/2$ .

Эти заряженные частицы — протоны и электроны — под действием внешнего магнитного поля, действующего на вещество, могут ориентироваться либо параллельно полю, либо против поля. Если электроны или протоны помещены в магнитном поле, то энергия частиц, спины

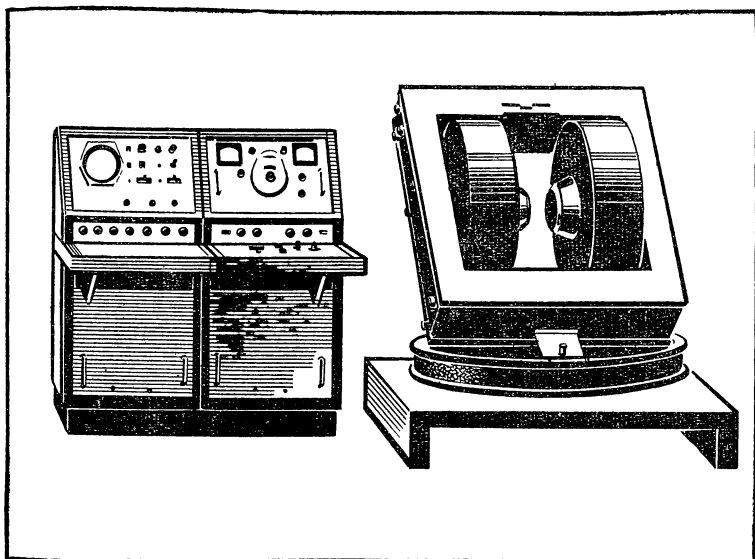


Рис. 40. Внешний вид прибора для измерения магнитного резонанса ядер атомов.

которых ориентированы по полю, и частиц, спины которых ориентированы против поля, различна.

Чтобы направление спина изменилось на противоположное, электрон или протон должен поглотить определенную энергию. Величина ее связана с частотой излучения известным соотношением  $E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$ . Теперь, если на электрон или протон, находящийся в постоянном магнитном поле, действовать излучением с переменной частотой, то при каком-то значении  $\nu$  величина  $\Delta E$  в точности станет такой, которая требуется для переориентации спина, получается совпадение частот колебаний — резонанс, т. е. поглощение энергии и переход электрона на более высокий уровень.

Можно оставить частоту  $\nu$  постоянной, а менять напряженность магнитного поля. В том случае, когда напряженность поля попадает в область резонанса, приемник сигнала (осциллограф или самопишущий потенциометр) регистрирует небольшое изменение напряжения и появляется сигнал (рис. 41) определенной интенсивности и ширины. Форма сигнала зависит от того окружения, в ко-

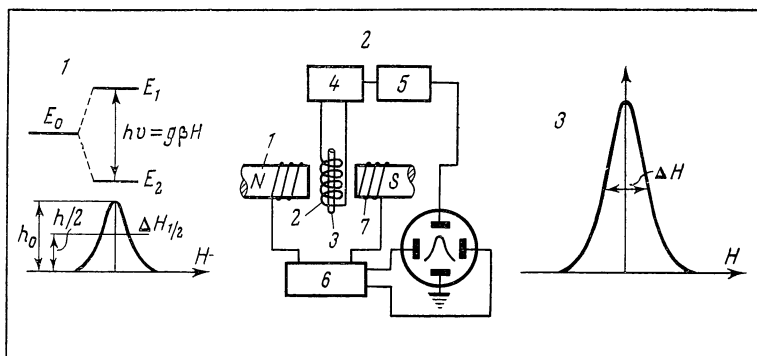


Рис. 41. Схема прибора и спектры ЭПР.

тором находится электрон или протон. Ядра, в которых имеется нечетное число протонов, обладают спектром ядерного магнитного резонанса. Условия резонанса для четырех наиболее важных ядер приведены ниже.

В случае применения методов магнитного резонанса, так же как и в случае оптических спектров, можно решать две задачи: обнаруживать в процессе реакции появление или исчезновение частиц, обладающих неспаренным электронным спином (радикалы, ион-радикалы и т. д.), а по форме и интенсивности спектральных линий судить о концентрациях электронов, протонов, а также некоторых ядер.

Такие параметры, как спин электрона или спин ядра, помогают отыскивать частицы, выделяющиеся этими характеристиками, и следить за концентрациями этих частиц. Многие молекулярные процессы связаны с обменом ядер или электронов. При таком обмене происходит характерное изменение структуры спектров ЯМР или ЭПР. Были изучены разнообразные эффекты изменения линий спектров в процессе реакции и в результате найдены точные значения констант скоростей и энергий активации таких процессов, как внутреннее вращение, изомеризация, протонизация, обмен электронами.

Ядра	Частота (при напряженности поля 10 000 э), Мгц	Напряженность поля $H$ (при постоянной частоте 20 Мгц), э
$^1\text{H}$	42,577	4697
$^{13}\text{C}$	10,705	18 633
$^{19}\text{Cl}$	40,055	4993
$^{31}\text{P}$	17,235	11 604



**М а с с - с п е к т р о м е т р и я.** Этот метод применим к анализу веществ или смесей, которые довольно легко перевести в пар, а также к тем, что сублимируются или испаряются при низком давлении порядка  $10^{-2}$  мм рт. ст. Масс-спектрометрия позволяет определить массу и относительное количество ионов, получающихся из данного вещества при его бомбардировке пучком электронов. Замечательной особенностью метода является ничтожное количество исследуемого вещества — всего несколько долей миллиграмма (самое большое — миллиграммов).

Вещество вводят в прибор, там оно подвергается действию пучка электронов. В результате молекула ионизируется и поток ионов направляется к регистрирующему устройству, где фиксируется интенсивность ионного тока. Масс-спектр представляет собой набор черточек-линий. По наличию тех или иных линий и по их интенсивности (высоте) судят о ионах, которые образовались из исследуемой молекулы.

Например, при ударе электронов с энергией  $4 \cdot 10^2$  эв о молекулы метана образуются следующие ионы: 47%  $\text{CH}_4^+$ , 39%  $\text{CH}_3^+$ , 7%  $\text{CH}_2^+$ , 4%  $\text{CH}^+$ , 1,3%  $\text{C}^+$ . Этот «набор» определяет характерный масс-спектр метана, дающий его качественную и количественную характеристику. Для похожих по структуре молекул получается и сходный масс-спектр. Это дает возможность по количеству образовавшихся ионов и по их массам судить о веществах, взятых для анализа прямо из газовой фазы реакционной среды.

Метод хорошо дополняет информацию, получаемую при помощи других методов. Так, видимая окраска органических соединений позволяет предполагать наличие в нем чередующихся двойных и одинарных связей. Спектр соединения в ультрафиолетовой области указывает на тип ароматической системы связей. Инфракрасный спектр обнаруживает присутствие тех или иных функциональных групп; спектры ядерного магнитного резонанса говорят об окружении этих групп. Интерпретация масс-спектра позволяет разместить эти функциональные группы в определенных местах молекулы и оценить, как они связаны между собой. Это существенно при выделении промежуточных продуктов реакции, присутствующих в едва уловимом количестве.

## ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТЕЙ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Скорости реакций изменяются в широких пределах, и известно большое количество реакций, протекающих в растворах со столь большой скоростью, что о них говорят, что они совершаются мгновенно. Измерение константы скорости в этих случаях нельзя произвести обычными приемами, например посредством отбора проб реагирующей смеси. К таким процессам относится соединение ионов водорода с гидроксогруппой, переносы протона и электрона, электролитическая диссоциация, образование комплексных соединений, взаимодействия радикалов и др.

Иногда удается снизить скорость до удобных для измерения значений, применяя охлаждение или сильно разбавляя растворы, т. е. уменьшая концентрации реагирующих веществ, но, если эти меры оказываются недостаточно эффективными, приходится прибегать к специальным методам. В настоящее время существует около двух десятков методов измерения скоростей быстрых реакций.

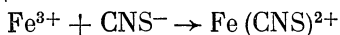
Хорошо разработан струевой метод; суть его заключается в том, что растворы реагирующих веществ смешиваются, поступая в общую трубку, и состояние смеси в струе исследуется на определенном расстоянии от места смешения. Растворы веществ смешиваются в тройнике, реакция развивается в движущейся по трубке смеси. Понятно, что, чем больше будет расстояние от зоны смешения до места исследования, тем больше получится и промежуток времени от начала реакции до момента исследования. При скорости струи  $10 \text{ м/сек}$  расстояние в  $1 \text{ см}$  позволяет наблюдать состояние смеси через тысячную долю секунды после смешения.

Концентрацию продукта реакции или исходных веществ можно измерить, например, по интенсивности окраски раствора в месте исследования (если в процессе реакции происходит изменение окраски), по изменению электропроводности, спектра поглощения и других свойств. Чем быстрее смешиваются растворы, тем более точными будут и результаты измерений. Поэтому исследователи, применявшие струевые методы, уделяли особое внимание процессу смешения.

Простой тройник не удовлетворяет требованиям точности, если время полупревращения менее  $10^{-2}$  сек. Смешивая жидкости в камере с четырьмя соплами, придающими жидкости вращательно-вихревое движение, удается смешивать их всего за  $10^{-2}$  сек.

Струевым методом в его различных вариантах были изучены реакции ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  с ионами изоцианата, поглощение гемоглобином кислорода и оксида углерода (II), взаимодействие оксида углерода (IV) с гидроксогруппой, процессы окислительно-восстановительного типа, ферментативные реакции и т. д.

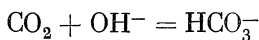
Полученные значения констант скорости в л/моль · сек показывают, насколько быстро протекают эти реакции. Так, для реакции:



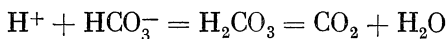
константа равна 127, т. е. если бы концентрации ионов равнялись 1 г-ион/л, то за одну секунду в реакцию вступало бы 127 г-ион железа и, соответственно, столько же ионов изоцианата. Соединение этих ионов окрашено в красно-коричневый цвет, поэтому за ходом реакции можно следить фотометрически.

Константы скорости реакции поглощения гемоглобином кислорода и оксида углерода (II) близки друг к другу и составляют величину порядка  $10^7$ ; это огромная скорость, она показывает, с одной стороны, насколько совершенным является механизм захвата кислорода кровью, а с другой — как опасны даже малые концентрации оксида углерода (II) (угарного газа), способного активно конкурировать с кислородом за гемоглобин.

Для реакции



константа скорости в тех же единицах равна  $1,1 \cdot 10^3$ , т. е. в тысячу раз меньше; совсем мала (сравнительно) скорость процесса:



для него константа скорости составляет всего 2,0.

Разложение бикарбонатов и выделение оксида углерода (IV) происходит в легких во время выдоха. Фактически скорость разложения увеличивается за счет действия особого катализатора карбонангидразы, содержащей цинк. Скорость ферментативных реакций вообще

велика, хотя и колеблется в значительных пределах. Скорость разложения пероксида водорода ферментом каталазой, определенная струевым методом (с ускорением струи по способу Чанса), соответствует константе  $5 \cdot 10^7$ , т. е. пятьдесят миллионов молекул пероксида водорода разлагается в секунду одной частицей каталазы, или 50 моль пероксида на 1 моль каталазы при концентрациях, равных единице.<sup>1</sup>

Очень велики также скорости многих окислительно-восстановительных реакций с участием неорганических ионов. Так, для реакции между пероксидом водорода и ионом перманганата получена константа скорости, равная  $3 \cdot 10^3$  л/моль · сек, а для реакции между пероксидом водорода и ионами церия  $\text{Ce}^{3+}$ —даже  $9 \cdot 10^5$ .

Струевые методы, несмотря на всю их простоту и плодотворность, все же не подходят для исследования реакций, скорости которых еще в тысячи раз превышают скорости вышеописанных процессов. А такие реакции встречаются, и среди них одна из важнейших — соединение ионов водорода и гидроксогруппы—основа реакции нейтрализации. Для изучения столь быстро протекающих превращений были разработаны релаксационные методы.

Реагирующую систему приводят в химическое равновесие. Затем на систему оказывают резкое и кратковременное воздействие, например мгновенно сжимают, нагревают (нагрев можно осуществить очень быстро лучом лазера) или подвергают действию электрического поля. Равновесие не успевает сместиться, и в течение некоторого времени система изменяется, приспособляясь к новым условиям. Это «запаздывание» и есть релаксация. Временем релаксации называется интервал, в течение которого разность между текущей концентрацией и равновесной уменьшается в  $e$  раз ( $e$  — основание натуральных логарифмов). Можно доказать, что это время равно обратной величине суммы констант скоростей прямой и обратной реакции типа  $A_1 \rightleftharpoons A_2$ .

Для реакции типа  $A+B=C$ , у которой равновесие сильно сминуто вправо, величина времени релаксации

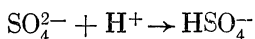
---

<sup>1</sup> Температура при измерениях равнялась 25 °С; данные по реакциям оксида углерода (IV) относятся к температуре 0 °С. Все константы являются константами реакций второго порядка.

равна  $k(c_A + c_B)$ , где  $c_A$  и  $c_B$  — концентрации, отвечающие новым условиям равновесия. Следовательно, зная время релаксации, можно найти и константы скоростей. За приближением системы к равновесию приходится, конечно, следить с помощью приборов, допускающих быструю регистрацию изменения состояния. Так, в одной из установок, предназначенных для изучения реакций таким методом, нагревали раствор посредством электрического разряда от конденсатора. В течение миллионной доли секунды температура повышалась на несколько (около 10) градусов. В результате сдвига равновесия изменялась электропроводность раствора. За изменением электропроводности следили посредством мостика Уитстона, снабженного осциллографом, позволяющим быстро зафиксировать ход электропроводности.

В современных исследованиях применяют и другие приемы для изучения быстрых реакций: так, в методе ЭПР отмечают поглощение электромагнитных волн определенной длины, обусловленное наличием неспаренных электронов у реагирующих радикалов; по ширине линий поглощения можно судить о концентрации этих частиц.

Применяются также методы, основанные на фотохимических и электрохимических процессах, ядерном магнитном резонансе и др. Одним из интересных результатов изучения быстрых реакций явилось измерение константы скорости реакции иона водорода в форме гидроксония с гидроксид-ионом. Это одна из самых быстрых реакций, константа скорости ее равна  $1,4 \cdot 10^{11}$  л/моль · сек — сто миллиардов молей в секунду в объеме одного литра. Тот же порядок величины имеют и константы скорости реакций присоединения протона к анионам, например:



### ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА

Ядра атомов могут переходить из одного состояния в другое, отличающееся своим запасом энергии — другими словами, ядра имеют характерную для каждого ядра систему энергетических уровней. Некоторые возбужденные ядра теряют энергию, испуская  $\gamma$ -квант излучение, которое характеризуется малой длиной волны

и большей (сравнительно с излучением, вызванным переходами электронов) частотой. Предположим, что испускаемый  $\gamma$ -квант попадает на другое такое же ядро, но находящееся в нормальном (невозбужденном) состоянии. Квант будет поглощен этим ядром (резонансное поглощение) и спустя некоторое (очень короткое) время вновь испущен. Если поглощающих атомов много, то испускаемое излучение будет распространяться по всем направлениям [резонансное рассеяние].

Существует, однако, явление, которое нарушает этот процесс. Оно заключается в том, что атом, испустивший  $\gamma$ -квант, испытывает отдачу, как пушка после выстрела. В результате энергия  $\gamma$ -кванта уменьшается очень незначительно (убыль составляет миллионные доли при энергии кванта в 100 эв и ядре с массой 100). Тем не менее этого уже достаточно для того, чтобы резонанс расстроился и в спектре линии испускания и линии поглощения уже не совпали.

Р. Л. Мессбауэр обнаружил, что, если испускающий атом находится в кристаллической решетке, имеется определенная вероятность того, что атомы решетки при испускании не будут возбуждаться. Дело в том, что решетка тоже имеет систему энергетических уровней и возбуждается лишь квантами определенной величины. Если квант, испускаемый возбужденным атомом, меньше того, который требуется для возбуждения решетки, то испускание происходит без потерь энергии. В спектре испускаемое излучение дает узкую линию, ширина которой зависит от продолжительности возбужденного состояния ядра («времени жизни» ядра).

Если ядро взаимодействует с окружающими его электронами, то ядерные энергетические уровни изменяются («сдвигаются»), что может быть обнаружено прибором, измеряющим ширину линии. Таким образом, исследование эффекта Мессбауэра позволяет судить о валентном состоянии атома и о распределении электронной плотности в молекулах.

Применение эффекта Мессбауэра ограничивается тем, что лишь небольшое количество радиоактивных (распадающихся с испусканием  $\gamma$ -кванта) изотопов тяжелых элементов пригодно для наблюдения излучения без отдачи. Чаще всего применяют изотоп железа с массой атома 57; эффект наблюдался также в изотопах никеля-61,

цинка-67, криптона-83, иода-129, некоторых изотопах лантаноидов и т. д. В большинстве случаев для работы требуется низкая температура (охлаждение жидким гелием), однако железо, цинк, иод, олово, сурьма, теллур обнаруживают эффект и при комнатной температуре.

Практически для исследования состояния ядра изотопа какого-либо элемента, дающего эффект резонансного поглощения, в качестве поглотителя  $\gamma$ -квантов берут именно этот изотоп, а в качестве излучателя — тот же изотоп в возбужденном состоянии. Так, например, изотоп олова-119 имеет период полураспада 245 дней и способен переходить в возбужденное состояние с периодом полураспада всего  $1,9 \cdot 10^{-8}$  сек. Переход в нормальное состояние отвечает излучению  $\gamma$ -кванта. Если эти кванты попадают в поглотитель, содержащий те же ядра в невозбужденном состоянии, то излучение поглощается, и тем более полно, чем точнее выполнены условия резонанса. Допустим, например, что поглощающие ядра находятся в ином электронном окружении, чем испускающие, — резонанс расстроится. Для его восстановления необходимо изменить энергию  $\gamma$ -кванта. Этого можно достигнуть, перемещая источник излучения с постоянной скоростью.

При движении источника к поглотителю число волн, попадающих в поглотитель за единицу времени, возрастает, а при движении от поглотителя уменьшается (эффект Допплера). Возрастание числа волн равноценно повышению частоты колебаний — увеличению величины кванта — и, соответственно, наоборот. Поэтому движением источника можно регулировать степень поглощения и на основании сдвига энергетического уровня поглощения судить и о состоянии ядра.

Так была изучена адсорбция окисленного олова на поверхности силикагеля и доказано, что в данном случае происходит возникновение химических связей — хемосорбция. Возможно также исследование характера движений атомов в твердом теле, оценка величины заряда атома в молекуле, выбор той или иной формулы для соединения и т. д.

# **ОГЛАВЛЕНИЕ**

## **ВВЕДЕНИЕ**

**3**

## **ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

**8**

## **ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИЕЙ**

**38**

## **СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

**66**

## **АКТИВНЫЕ ЧАСТИЦЫ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ**

**97**

## **РЕАКЦИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ**

**123**

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

**159**



*ЛЕВ АЛЕКСАНДРОВИЧ НИКОЛАЕВ*  
*ГЕРМАН НИКОЛАЕВИЧ ФАДЕЕВ*

## **МОЛЕКУЛА, СКОРОСТЬ, РЕАКЦИЯ**

---

Редактор *О. П. Федорович*  
Художник *М. К. Шевцов*  
Художественный редактор *Т. А. Алябьева*  
Технический редактор *И. В. Квасницкая*  
Корректор *Т. Н. Смирнова*



Сдано в набор 8/І 1975 г. Подписано к печати 30/VI 1975 г. 84×108<sup>1/32</sup>. Бумага тип. № 2. Печ. л. 5,5 Усл. л. 9,24. Уч.-изд. л. 8,54.  
Тираж 40 тыс. экз. А 11614.



Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета Совета Министров РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени полиграфический комбинат Росглавполиграфпрома Государственного комитета Совета Министров РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Саратов, ул. Чернышевского, 59.  
Заказ № 259.

Цена 22 к.

22 к.

