REACTION KINETICS

VOLUME I – HOMOGENEOUS GAS REACTIONS

VOLUME II – REACTIONS IN SOLUTION

Keith J. Laidler

Chairman of the Department of Chemistry
University of Ottawa

PERGAMON PRESS
Oxford. London. New York. Paris
1963

К. ЛЕЙДЛЕР

Кинетика органических реакций

Перевод с английского
доктора хим. наук И. П. БЕЛЕЦКОЙ,
канд. хим. наук Н. Ф. КАЗАНСКОЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1966

УДК 541.127

Труд видного специалиста по кинетике К. Лейдлера может служить пособием для химиков, изучающих механизмы реакций. В нем очень удачно, в сжатой форме излагаются важнейшие положения кинетики, основные экспериментальные и теоретические закономерности, корреляционные уравнения, знание которых в настоящее время необходимо каждому химику.

Книга предназначена для широкого круга физикохимиков и органиков, а также для аспирантов и студентов, специализирующихся в соответствующих областях.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время изучение механизмов химических реакций невозможно без установления их кинетических закономерностей. Ценность предлагаемой читателю книги известного канадского химика К. Лейдлера и состоит в том, что помимо изложения основ химической кинетики автор на примере наиболее изученных реакций показывает их применение к изучению различных закономерностей процесса, что позволяет установить его механизм.

Материал книги изложен просто и доступно и несмотря на неизбежную поверхностность, вызванную небольшим объемом книги, содержит почти все важнейшие аспекты, с которыми непременно сталкивается исследователь при изучении механизмов реакций.

Знакомство с книгой Лейдлера позволит студентам получить не только определенные знания в области химической кинетики, но и подготовиться к решению сложных задач, возникающих при исследовании химических процессов.

Необходимо отметить, что, к сожалению, в трактовке ряда вопросов теоретической органической химии автор пользуется представлениями теории резонанса, которые не только не приводят к объяснению наблюдаемого явления, но в настоящее время являются уже устаревшими.

И. Белецкая

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Эта книга представляет собою часть четырехтомного издания, предназначенного для ознакомления студентов-старшекурсников с химической кинетикой и дающего несколько более углубленное представление об этом предмете, чем большинство учебников по физической химии, но написана она примерно на том же уровне. Предложенный материал не требует никаких предварительных знаний в области химической кинетики.

В первой части настоящей книги рассматриваются гомогенные реакции в газовой фазе; изложены также общие принципы химической кинетики с ее основными закономерностями и теоретической трактовкой понятия скорости химической реакции. Вторая часть книги знакомит с реакциями в растворах.

Оттава, Онтарио.

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ

Эта книга написана для студентов старших курсов высших химических учебных заведений, не специализирующихся в области химической кинетики; предполагается, что студенты должны быть знакомы с элементарными принципами физики и химии и до некоторой степени с термодинамикой. Эта книга может быть полезна также и более подготовленным студентам в других, не химических областях, например биологам и физикам, которые желают получить общие знания в области химической кинетики.

Приступая к изучению книги, нет необходимости начинать чтение с самого начала. Читатель, знакомый уже с основными законами химической кинетики и знающий, что такое энергия активации, предэкспоненциальный множитель и энтропия активации, может сразу же приступить к чтению книги с двух последних глав первой части или с одной из глав второй; эти разделы не очень связаны с предыдущими. То же относится и ко второй главе первой части; студенты, которые не чувствуют большой необходимости в усвоении значительного объема теории, включенного в нее, могут ее пропустить и тем не менее извлечь несомненную пользу из остальных разделов этой части.

Мне хочется объяснить, почему целая глава первой части посвящена теории. Я допускаю, что многие исследователи достигли блестящих результатов в кинетике без глубоких знаний теории, содержащейся в этой главе. Но, как

мне кажется, в настоящее время наиболее существенные успехи в области кинетики едва ли могут быть достигнуты без серьезных знаний теории, и материал, включенный в эту главу, дает только самый необходимый минимум для общей оценки важности этого предмета. Студент, который желает использовать кинетику в своей дальнейшей работе, обязательно должен свободно разбираться в теоретических положениях. Может быть, сначала это покажется ему трудным — возможно, это покажется трудным каждому студенту — но, если он не отступится, материал окажется много легче, чем казалось на первый взгляд.

К. Дж. Лейдлер

Часть I

ГЛАВА 1

Основные кинетические законы

Химическая кинетика имеет дело со скоростями химических реакций и с параметрами, от которых эти скорости зависят. Наиболее важными из этих параметров являются концентрация, температура и давление. Исследуя последовательно влияние всех этих параметров на скорости реакций, можно прийти к определенному заключению о деталях механизмов, по которым протекают химические реакции. Вероятно, правильно будет сказать, что кинетическое исследование является обязательным при изучении механизма реакции. Некинетические исследования, как, например, стереохимические, могут также дать очень серьезную информацию о механизме реакции, и их всегда следует учитывать при кинетическом исследовании.

В любой области науки вначале удобно дать понятие о феноменологических или эмпирических законах, имеющих определенный смысл в данной области, а затем сформулировать ее теоретические основы, чтобы объяснить эти законы.

В первой главе в основном рассматриваются кинетические законы и некоторые экспериментальные данные с позиций простых концепций; здесь существенное внимание уделяется зависимости скорости реакции от концентрации. Во второй главе дается интерпретация скоростей химических реакций с точки зрения более сложных теорий.

Скорость реакции

Скорость химической реакции может быть выражена различными способами. В некоторых случаях удобно измерять концентрацию продукта реакции x в различные моменты времени. На рис. 1 схематически изображено изменение концентрации со временем (кривая a). Наклон касательной к этой кривой, dx/dt, в некоторой точке и представ-

ляет собой скорость реакции в данный момент времени. Если концентрация измеряется в молях на литр, то скорость выразится в *моль/л·сек*.

Кроме того, можно измерять изменение концентрации исходных продуктов, как это показано на рис. 1 (кривая *b*). Наклон касательной к этой кривой dc/dt

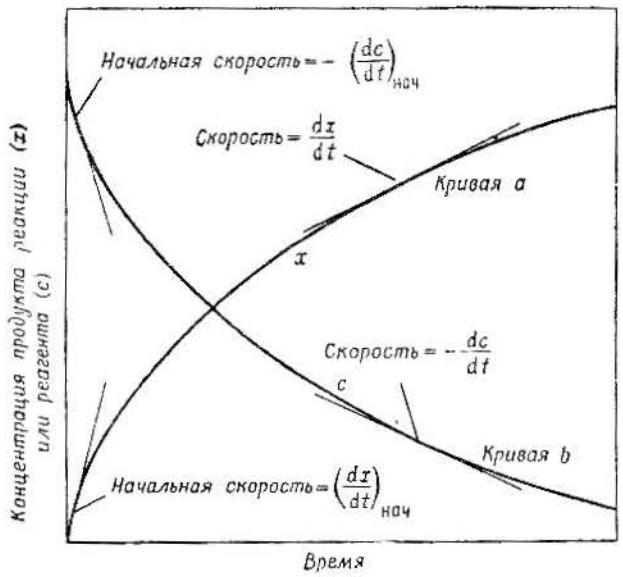


Рис. 1. Схематические кривые, показывающие изменение концентрации продуктов реакции и реагентов в зависимости от времени.

всегда будет величиной отрицательной; поэтому в данном случае удобно записать скорость с отрицательным знаком $-dc/dt$.

Важно заметить, что скорость химической реакции может иметь различные численные значения в зависимости от способа ее измерения. Рассмотрим, например, реакцию

$$N_2 + 3H_2 = 2NH.$$

Так как в каждый момент времени одна молекула азота приводит к образованию двух молекул аммиака, то, очевидно, скорость образования аммиака v_{NH_3} равна удвоенной скорости исчезновения азота v_{N_2}

$$v_{NH_3} \equiv \frac{d[NH_3]}{dt} = -2\frac{d[N_2]}{dt} \equiv 2v_{N_2}. \quad (1)$$

Аналогично скорость исчезновения водорода v_{H_2} равна утроенной скорости исчезновения азота

$$v_{H_2} \equiv -\frac{d[H_2]}{dt} = -3\frac{d[N_2]}{dt} \equiv 3v_{N_2}. \quad (2)$$

Порядок реакции

В некоторых реакциях скорость пропорциональна концентрации реагентов в некоторой степени, и в таких случаях удобно ввести понятие о *порядке* реакции. Итак, если скорость прямо пропорциональна первой степени концентрации, т. е.

$$v = kc, \quad (3)$$

реакцию называют реакцией *первого порядка*. Примером такой реакции может служить реакция разложения этана в газовой фазе:

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2.$$

В обычных экспериментальных условиях скорость появления этилена, равная скорости исчезновения этана, пропорциональна концентрации этана в первой степени или давлению его в системе.

Термин *второй порядок* может относиться к реакциям двух типов: к таким, для которых скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации реагента

$$v = kc^2, \quad (4)$$

и к таким, когда скорость пропорциональна первым степеням концентраций различных реагентов

$$v = kc_A c_B. \quad (5)$$

Реакцию разложения иодистого водорода в газовой фазе можно отнести к процессам первого типа

$$2HI = H_2 + I_2.$$

Для реакции, идущей слева направо, скорость пропорциональна квадрату концентрации иодистого водорода. Скорость обратной реакции

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

пропорциональна произведению концентраций водорода и иода, поэтому обратная реакция также имеет второй порядок: первый порядок по иоду и первый порядок по водороду.

Известны также реакции третьего порядка. К ним, например, относится реакция окиси азота с хлором:

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl.$$

Скорость этой реакции пропорциональна квадрату концентрации окиси азота и первой степени концентрации хлора

$$v = k[NO]^2[Cl_2]. \quad (6)$$

Таким образом, эта реакция имеет второй порядок по окиси азота и первый по хлору; ее общий порядок равен трем.

Рассмотренное выше можно обобщить следующим образом. Если скорость реакции пропорциональна концентрации реагента A в степени α, концентрации реагента B в степени β и т. д., то скорость реакции равна

$$v = kc_A^{\alpha} c_B^{\beta} \ldots \quad (7)$$

и тогда говорят, что порядок реакции по A равен α, а по B — β и т. д. Общий порядок такой реакции равен

$$n = \alpha + \beta + \ldots \quad (8)$$

Существуют некоторые неправильные представления, связанные с понятием порядка реакции. Во-первых, не о всех реакциях можно сказать, что они имеют какой-то определенный порядок. Так, скорость реакции брома с водородом описывается уравнением:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}}. \quad (9)$$

Это сложное выражение есть результат сложности самой реакции, которая более подробно будет рассмотрена ниже. В этом случае целесообразно говорить не об определенном порядке такой реакции, а о зависимости, выражаемой уравнением (9).

Во-вторых, никогда нельзя выводить порядок реакции из ее стехиометрического уравнения. Только в случае очень простого механизма такой вывод может оказаться правильным; так, реакция

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

действительно имеет второй порядок (первый по водороду и первый по иоду), как это и следует из стехиометрии. Однако реакция

$$H_2 + Br_2 = 2HBr,$$

как указано выше, не является реакцией второго порядка, так как она протекает по сложному механизму.

Из сказанного должно быть очевидным, что порядок реакции — строго экспериментальная величина, показывающая характер зависимости скорости реакции от концентрации. Термин *порядок* не должен рассматриваться как термин *молекулярность* реакции; последнее понятие, рассматриваемое более подробно в следующих главах, следует из кинетических и других данных и обозначает число молекул, вступающих в элементарную реакцию.

Наконец, нужно заметить, что возможны нецелочисленные порядки реакции. Так, реакция термического превращения *пара*-водорода в *орто*-водород имеет дробный порядок $^3/_2$:

$$v = k[n\text{-}H_2]^{3/2}. \quad (10)$$

Как показано ниже, дробные порядки также являются следствием сложного механизма реакции.

Константа скорости

Множитель k, встречавшийся в выражениях для скоростей реакций простых порядков [т. е. во всех случаях, кроме уравнения (9)], называют *константой скорости* реакции. Иногда, особенно когда эта величина изменяется с изменением условий проведения реакции, множитель k рассматривается как *коэффициент скорости* данной реакции. Величина k численно равна скорости реакции, когда концентрации всех реагентов равны единице, поэтому ее часто называют также *удельной скоростью*.

Размерность константы скорости, меняющуюся с порядком реакции, легко получить из выражения для скорости реакции. Так, для реакции первого порядка, для которой

$$v = kc, \tag{11}$$

размерность k находится делением размерности v (*моль/л·сек*) на размерность концентрации c (*моль/л*); в этом случае размерность k составляет *сек*$^{-1}$. Скорость реакции второго порядка описывается выражением

$$v = kc_A c_B \quad \text{или} \quad kc^2, \tag{12}$$

поэтому размерность константы выводится делением размерности скорости на квадрат концентрации, и, таким образом, она равна *л/моль·сек*. В общем для реакции n-го порядка

$$v = kc^n, \tag{13}$$

размерность константы составляет *моль*$^{1-n}$/*л*$^{1-n}$·*сек*.

Следует отметить, что скорость реакции может изменяться в зависимости от того, за каким из компонентов реакции наблюдает исследователь. Конечно, так же будет меняться и константа скорости. Рассмотрим, например, реакцию диссоциации этана на два метильных радикала

$$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3.$$

Скорость образования метильных радикалов вдвое больше скорости исчезновения этана, и константа скорости образования радикалов равна удвоенной константе скорости расходования этана. В таких случаях константу можно определять любым удобным способом.

Анализ кинетических результатов

При кинетическом исследовании прямым или косвенным способом измеряют изменение концентрации веществ во времени. Задача состоит в том, чтобы выразить скорость реакции через концентрацию реагентов, а иногда продуктов реакции или других соединений, присутствующих в системе (например, катализаторов). Если реакция имеет простой порядок, то следует определить и порядок реакции

и константу скорости. Если же это не так, как, например, в случае реакции брома с водородом [уравнение (9)], то нужно определить вид выражения для скорости реакции, а также значения констант [k и k' в уравнении (9)].

Для решения такой задачи существуют два основных метода:

а) интегральный,

б) дифференциальный.

Обсчет результатов с помощью интегрального метода начинают с выражения для скорости реакции, которое считают подходящим в данном случае; например, если предполагается, что порядок реакции — первый, то начинают с выражения

$$-\frac{dc}{dt} = kc, \tag{14}$$

где c — концентрация реагента. Интегрируя, получают выражения для c как функцию t, а затем сравнивают полученную функцию с экспериментальным изменением c во времени. Если наблюдается хорошее соответствие, то графически определяют значение константы скорости реакции. Если нет сходимости, то, применяя некоторые приемы, пытаются вывести другое уравнение для скорости, пока не достигнут удовлетворительного совпадения. Этот метод часто выглядит как метод проб и ошибок, но, несмотря на это, он весьма полезен, особенно если отсутствуют какие-либо усложнения.

Второй, дифференциальный метод имеет дело с уравнением для скорости в его дифференциальной, а не интегральной форме. Значения dc/dt получают, строя график c по t, и угол наклона полученной зависимости сравнивают непосредственно с уравнением для скорости реакции.

Основная трудность здесь состоит в том, что нельзя точно получить значение угла наклона; но, несмотря на этот недостаток, метод в целом находит гораздо более широкое применение и в отличие от интегрального не приводит к серьезным затруднениям в тех случаях, когда оперируют со сложными кинетическими результатами.

Ниже приводится подробное рассмотрение обоих методов.

Интегральный метод

Кинетика реакций первого порядка

Реакцию первого порядка можно схематически представить следующим образом:

$$A \rightarrow P.$$

Полагают, что в начале реакции, при $t = 0$, концентрации A и P равны a и 0 соответственно. По истечении какого-то времени t концентрация P становится равной x, а концентрация A — $(a-x)$. Скорость образования P составляет dx/dt, так что для реакции первого порядка можно написать, что

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x). \tag{15}$$

Разделяя переменные, получают

$$\frac{dx}{a - x} = k\,dt, \tag{16}$$

а интегрирование дает выражение

$$-\ln(a - x) = kt + I, \tag{17}$$

где I — константа интегрирования. Последняя может быть определена при следующих граничных условиях: $x = 0$ при $t = 0$, тогда

$$-\ln a = I. \tag{18}$$

Подставляя выражение для I в уравнение (17), получают

$$\ln\frac{a}{a - x} = kt. \tag{19}$$

Это уравнение можно переписать либо как

$$x = a(1 - e)^{-kt}, \tag{20}$$

либо как

$$a - x = ae^{-kt}. \tag{21}$$

Из последнего уравнения видно, что концентрация реагента $(a-x)$ экспоненциально уменьшается во времени от исходной концентрации до нулевой.

Существует несколько различных путей, чтобы проверить, соответствуют ли эти уравнения экспериментальным результатам. Два удобных графических способа представлены на рис. 2. Слева (рис. 2, *а*) отложен $\ln[a/(a-x)]$ от t; согласно уравнению (19) все точки лежат на прямой,

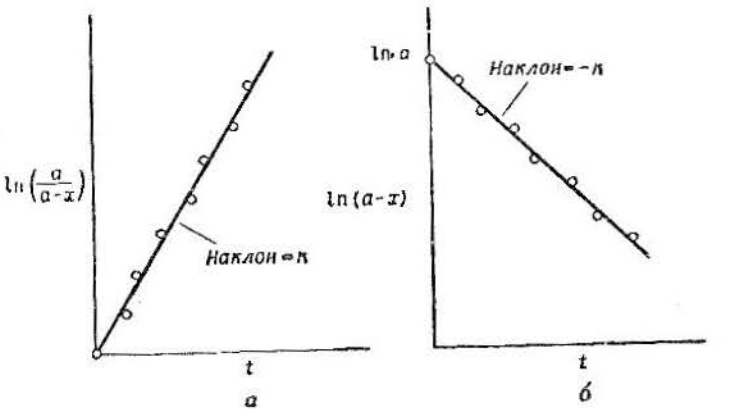


Рис. 2. График функций $\ln[a/(a-x)]$ (*а*) и $\ln(a-x)$ (*б*) от времени для реакции первого порядка.

проходящей через нуль; наклон этой прямой дает величину k. Еще проще построить зависимость $\ln(a-x)$ от t (рис. 2, *б*) в соответствии с несколько иной формой уравнения (19):

$$\ln(a - x) = \ln a - kt. \tag{22}$$

По наклону полученной прямой вычисляют величину $-k$, а на оси ординат эта прямая отсекает отрезок, равный $\ln a$.

Другой прием состоит в расчете численного значения функции $\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$ для различных t. Если исследуемая реакция действительно является реакцией первого порядка, то полученные значения k не должны изменяться с увеличением t. Однако если наблюдаются отклонения, то нужно попытаться обработать экспериментальные данные с помощью выражения для реакции иного порядка.

Иногда удобно пользоваться величиной так называемого времени *полупревращения*, или *полупериода* реакции; это

есть время, за которое прореагирует половина исходного вещества. Существует простое соотношение между временем полупревращения τ и константой k; это соотношение можно вывести для реакции первого порядка. Заменив в выражении (19) x на $a/2$ и t на τ, получают

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - a/2} = \tag{23}$$

$$= \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}. \tag{24}$$

Таким образом, время полупревращения обратно пропорционально константе скорости реакции; как показано ниже, этот результат справедлив для реакции любого порядка. В частном случае для реакции первого порядка, как видно из уравнения (24), время полупревращения не зависит от начальной концентрации a.

Можно воспользоваться временем полупревращения для полуколичественных рассуждений, но не следует рекомендовать его для точного определения константы скорости реакции.

Кинетика реакций второго порядка

Существуют два типа реакций второго порядка: скорость реакции может быть пропорциональна произведению либо двух равных концентраций, либо двух различных концентраций. Первый случай может осуществляться, если в реакции участвует только одно исходное вещество; тогда такой процесс можно представить схемой

$$2A \rightarrow P.$$

Во втором случае в реакцию вступают два различных вещества

$$A + B \rightarrow P;$$

при этом предполагается, что их исходные концентрации одинаковы.

В обоих случаях уравнение для скорости реакции записывается следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2, \tag{25}$$

где x — количество А, реагирующего в единице объема за время t, а a — его начальная концентрация. Разделив переменные, получают

$$\frac{dx}{(a - x)^2} = k\,dt, \tag{26}$$

что после интегрирования дает

$$\frac{1}{a - x} = kt + l. \tag{27}$$

При $t = 0$ величина $x = 0$, следовательно,

$$l = \frac{1}{a} \tag{28}$$

и

$$\frac{x}{a(a - x)} = kt. \tag{29}$$

Итак, в этом случае экспоненциальная зависимость x от t отсутствует.

Соответствие полученных экспериментальных данных уравнению (29) можно также проверить графически, а заодно и получить значение константы скорости. Для этого строят график зависимости $x/a(a-x)$ от t; экспериментальные точки должны лечь на одну прямую, проходящую через начало координат (рис. 3); наклон прямой дает величину k. Аналогично можно построить график зависимости $x/(a-x)$ от t, но в этом случае наклон представляет собой величину ak, которая позволяет вычислить значение k.

Можно избежать построения графиков и просто вычислить значение функции

$$\frac{x}{at(a - x)}$$

в различные моменты времени. Если реакция протекает по второму порядку, то значения k не должны меняться со временем, и тогда среднюю величину можно принять за величину константы скорости реакции.

Выражение для времени полупревращения можно получить и в этом случае, подставляя в уравнение (29) $a/2$ вместо x и τ вместо t. Тогда имеем:

$$= \frac{a/2}{ka(a - a/2)} = \tag{30}$$

$$= \frac{1}{ak}. \tag{31}$$

Время полупревращения снова обратно пропорционально k, однако здесь в отличие от реакции первого порядка, где τ не зависит от a, оно обратно пропорционально a. Такой результат всегда указывает на то, что имеет место реакция второго порядка.

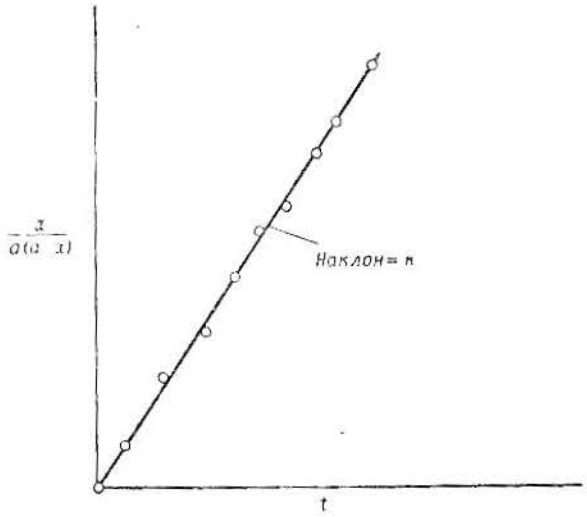


Рис. 3. График зависимости $x/a\,(a - x)$ от времени для реакции второго порядка.

Если скорость реакции пропорциональна концентрациям двух различных соединений, и эти концентрации не одинаковы в начальный момент времени, то интегрирование проводится иначе. Предположим, что a и b — исходные концентрации; после того как в единице объема прореагировало x вещества, скорость реакции стала равной

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k(a - x)(b - x). \tag{32}$$

Разделение переменных дает

$$\frac{\mathrm{d}x}{(a - x)(b - x)} = k\,\mathrm{d}t. \tag{33}$$

Левую часть этого выражения можно интегрировать методом подстановок, для этого выражение переписывают таким образом:

$$\frac{A}{a - x} + \frac{B}{b - x} = k\,\mathrm{d}t. \tag{34}$$

Сравнивая выражения (33) и (34), легко находят, что

$$A = \frac{1}{b - a} \quad \text{и} \quad B = \frac{1}{a - b}. \tag{35}$$

Тогда уравнение (34) можно записать в следующем виде:

$$\left[\frac{1}{(b - a)(a - x)} + \frac{1}{(a - b)(b - x)}\right]\mathrm{d}x = k\,\mathrm{d}t. \tag{36}$$

Интегрируя его, получают

$$-\frac{\ln(a - x)}{b - a} - \frac{\ln(b - x)}{a - b} = kt + I \tag{37}$$

или

$$\frac{1}{a - b}\ln\frac{a - x}{b - x} = kt + I. \tag{38}$$

Константа интегрирования определяется из условия, что при $t = 0$ величина $x = 0$, тогда

$$I = \frac{\ln a - \ln b}{a - b} = \frac{1}{a - b}\ln\frac{a}{b}. \tag{39}$$

Таким образом,

$$\frac{1}{a - b}\ln\frac{a - x}{b - x} = kt + \frac{1}{a - b}\ln\frac{a}{b} \tag{40}$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{a - b}\ln\frac{b(a - x)}{a(b - x)} = kt. \tag{41}$$

Способы анализа экспериментальных результатов по этому уравнению аналогичны описанным выше. Можно

построить график зависимости величины, стоящей слева в уравнении (41), от t или вычислять

$$\frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

при различных t. Так как в этом случае начальные концентрации не одинаковы, то понятием полупревращения здесь пользоваться неудобно.

Реакции n-го порядка

В общем случае для реакции n-го порядка с одинаковыми начальными концентрациями уравнение для скорости реакции можно записать в виде

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \tag{42}$$

или

$$\frac{dx}{(a-x)^n} = k\,dt. \tag{43}$$

Интегрируя, получают

$$\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + I. \tag{44}$$

Когда $t=0$, то и $x=0$, так что

$$I = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}, \tag{45}$$

откуда

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = kt. \tag{46}$$

Это уравнение справедливо для любых n, кроме $n=1$; в этом случае вывод приводит к экспоненциальному уравнению (19). При $n=2$ уравнение (46) переходит в уравнение (29). Легко получить выражения для всех других случаев, включая и дробные порядки.

В общем случае реакции n-го порядка время полупревращения τ получают, заменяя x на $a/2$ в уравнении (46), т. е.

$$\tau = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)\,ka^{n-1}}. \tag{47}$$

Как видно из вышеприведенного, время полупревращения во всех случаях обратно пропорционально k и $(n-1)$-й степени концентрации. Иногда этим соотношением пользуются для определения порядков реакций по экспериментальным данным, однако это довольно кропотливая операция.

Дифференциальный метод

Дифференциальный метод, предложенный Вант-Гоффом [1], основан на измерении скорости реакции путем определения наклона кривых, описывающих зависимость концентрации от времени. Точное измерение наклона связано с определенными практическими трудностями, но в настоящее время для этой цели изготовлены некоторые специальные устройства. Если протекает какая-то реакция n-го порядка, то скорость ее в зависимости от концентрации может быть выражена уравнением

$$v = kc^n. \tag{48}$$

Логарифмирование этого выражения дает

$$\lg v = \lg k + n \lg c. \tag{49}$$

Если теперь определить скорость реакции при различных значениях концентрации реагентов, то, строя график зависимости логарифма скорости реакции от логарифма концентрации, можно получить прямую линию. Наклон полученной прямой будет представлять собой порядок реакции относительно вещества, концентрация которого изменялась, а отрезок, отсекаемый на оси $\lg v$, будет равен $\lg k$.

Этот метод можно применить в двух различных вариантах. В первом основное внимание уделяется начальным скоростям, т. е. касательной к кривой в самом начале реакции; в этом случае скорости измеряются при различных начальных концентрациях. Схематически это представлено на рис. 4. Левая часть рис. 4,*а* показывает зависи-

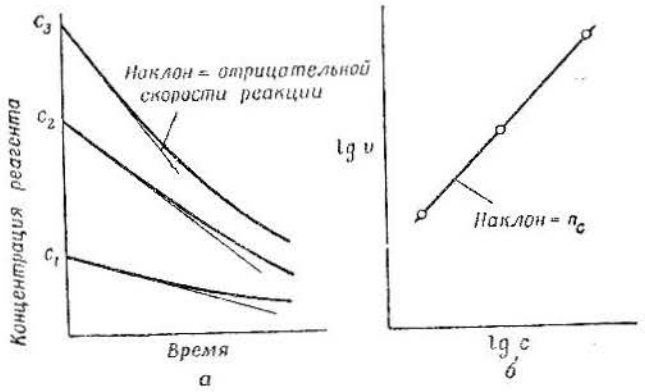


Рис. 4.

В левой части рисунка (*а*) представлено изменение концентрации реагентов от времени при различных исходных концентрациях. В правой части (*б*) показана зависимость логарифмов тангенсов углов наклона в начальные моменты времени реакции от логарифмов соответствующих исходных концентраций реагентов.

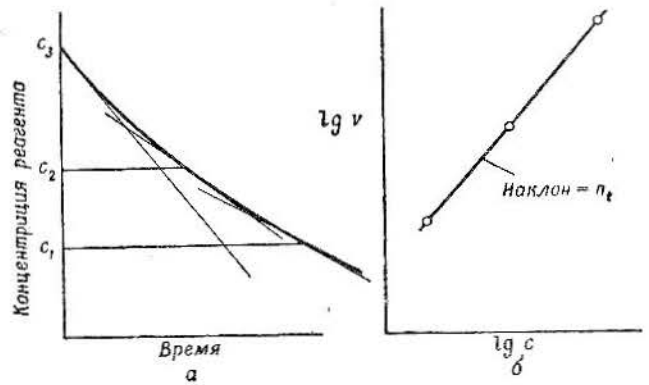


Рис. 5.

В левой части рисунка (*а*) показан результат одного опыта. Касательные к кривой проведены при различных значениях концентраций реагента. В правой части рисунка (*б*) представлена зависимость логарифмов скоростей реакций от логарифмов концентраций.

мость, полученную в опытах с различными концентрациями реагентов, и к каждой кривой проведена касательная в самом начале реакции. На рис. 4, *б* приведена зависимость логарифмов этих скоростей от логарифмов соответствующих начальных концентраций. Наклон полученной прямой дает порядок реакции n.

В начале реакции в реакционной системе присутствуют только исходные вещества; в последующих стадиях, напротив, образуются промежуточные продукты, которые могут исказить ход реакции. Поэтому этот метод дает возможность судить о взаимодействии между продуктами и может привести к определению порядка реакции только в наипростейших случаях. Порядок реакции, определенный таким способом, Летор [21] назвал *концентрационным*, или *истинным* порядком. Эту величину обозначают символом n_c.

Второй вариант дифференциального метода применяют для обработки результатов одного опыта. Он заключается в измерении наклонов касательных к кривой в различные моменты времени, соответствующие различным значениям концентраций реагентов. Этот метод иллюстрируется рис. 5. В правой части рис. 5,*б* приведена логарифмическая зависимость скоростей от концентраций реагентов. Наклон прямой представляет собой порядок реакции; так как теперь время изменяется, то Летор назвал такой порядок реакции *временным* и обозначил его через n_t.

Вообще не обязательно, чтобы оба порядка были одинаковыми. В этом случае хорошим примером может служить реакция термического распада ацетальдегида, которая детально рассматривается ниже. Летор обнаружил, что концентрационный порядок этой реакции (истинный порядок) равен $^3/_2$, а временной — 2. То обстоятельство, что временной порядок выше концентрационного, означает, что скорость реакции падает быстрее, чем следовало ожидать на основании концентрационного порядка. Таким образом, после того как концентрация реагентов уменьшится вдвое, следовало бы ожидать на основании измерения истинного порядка, равного $^3/_2$, что скорость составит $(^1/_2)^{3/_2}$, или 0,354, от первоначального ее значения. В действительности она падает до $(^1/_2)^2$, или до 0,25 от первоначальной величины. Это непормально сильное падение скорости

можно отнести только за счет того, что некоторые промежуточные продукты ингибируют реакцию.

И наоборот, если временной порядок *меньше* концентрационного, то уменьшение скорости реакции во времени меньше ожидаемого. А это означает, что некоторая активация процесса обусловлена самими продуктами реакции; такое явление названо *автокатализом*.

В свете обсуждения дифференциального метода следует указать, почему метод полупревращения реакции не удобен для определения порядка реакции. Полупревращение само по себе относится к временному порядку реакции, а его изменения с концентрацией соответствуют концентрационному порядку. Трудности не возникают, если оба порядка одинаковы, однако если они различны, то порядок реакций, определенный вышеуказанным способом, представляет собой величину, среднюю из этих двух порядков.

Сравнение методов

Вообще интегральный метод более широко применяется для интерпретации кинетических данных, чем дифференциальный. Его основной недостаток состоит в том, что иногда его применение напоминает работу по методу «проб и ошибок», т. е. сначала делают прикидку, а затем проверяют, насколько полученный ориентировочный результат соответствует экспериментальным данным. Однако очень существенно, что этот метод дает возможность оценить величину суммарного порядка реакции. Предположим, что порядок реакции равен 1,8; полученный результат очень близок к уравнению реакции второго порядка, а отклонение от второго порядка может указывать на какое-то неизвестное явление.

Более существенным возражением против интегрального метода, поскольку с его помощью обрабатываются данные, полученные в одном опыте, является то, что определяемый в этом случае порядок реакции является временным, а не истинным. Но поскольку эта точка зрения уяснена, последнее возражение тоже не очень серьезно. Если с помощью интегрального метода рассчитана константа скорости при двух начальных концентрациях, то

эти константы могут оказаться неодинаковыми, т. е. временной порядок реакции окажется отличным от истинного порядка. Тщательное изучение этого вопроса даст возможность из наличия двух различных порядков сделать некоторые выводы.

Теоретически дифференциальный метод лишен недостатков. Основная его трудность заключается в том, что невозможно с высокой точностью определять наклон кривой в данной точке. Однако если использовать механические приспособления, то можно исключить и этот недостаток.

Реакции непростых порядков

Было показано, что существует множество реакций, скорости которых не прямо зависят от концентрации реагентов; поэтому нельзя сказать, что такие реакции имеют какой-либо определенный порядок. К таким реакциям неприменим метод интегрирования, так как результат может привести к совершенно ошибочным заключениям. Если, например, методом интегрирования обработать реакцию первого порядка, в которой наблюдается ингибирование продуктами реакции, то в результате будет получено уравнение реакции второго порядка.

В таких случаях большего успеха можно достичь с помощью дифференциального метода, оперируя только начальными скоростями. Этим способом можно определить зависимость скорости реакции от концентрации; строя логарифмическую зависимость начальных скоростей от начальных концентраций либо получают, либо не получают прямую линию, но какую-то зависимость между ними можно всегда обнаружить. Затем определяют временной порядок реакции, сравнивают его с истинным порядком и устанавливают наличие влияния промежуточных продуктов. Влияние промежуточных соединений может быть изучено путем добавок их в начальные моменты реакции и наблюдения за изменением начальных скоростей процесса. Только такой последовательный подход даст возможность вывести уравнение, представляющее скорость процесса как функцию концентраций реагентов, продуктов реакции и других свойств системы.

Обратимые реакции

До этого были рассмотрены только простые кинетические схемы, в которых реагенты переходили непосредственно в продукты реакции. Однако довольно часто встречаются отклонения от таких схем. К ним относятся, например, обратимые реакции, а также реакции, протекающие более чем в одну стадию. Ниже рассматривается простейший случай обратимой реакции, когда и прямая и обратная реакции являются реакциями первого порядка.

Это можно записать следующим образом:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B.$$

Если в начале реакции присутствует только вещество A в концентрации a, то по истечении времени t концентрация B достигнет величины x, и тогда концентрация A станет равной $(a - x)$. При этом скорость прямой реакции будет равна $k_1(a - x)$, обратной — $k_{-1}x$, а скорость исчезновения B выразится так:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x. \qquad (50)$$

В равновесии dx/dt равно нулю, и если концентрация x в этом случае равна x_e, то

$$k_1(a - x_e) = k_{-1}x_e. \qquad (51)$$

Исключив k_{-1} из уравнений (50) и (51), получают, что

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_e}(x_e - x). \qquad (52)$$

Полученное выражение аналогично уравнению (15), и его решение уже известно:

$$\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x} = k_1 t. \qquad (53)$$

Следовательно, если найти x_e из равновесных условий, то можно вычислить k_1, определив x как функцию времени; тогда, зная константу равновесия, можно рассчитать и k_{-1}.

Обсчет результатов с помощью применения дифференциального метода к обратимым реакциям ограничивается изучением только начальных скоростей, так как скорость обратной реакции равна нулю только в начале процесса. Исследуя реакцию во времени при использовании интегрального или дифференциального метода, можно показать, насколько существенна обратная реакция.

Аналогичным образом обрабатываются и более сложные случаи, чем рассмотренный выше. В табл. 1 представлены результаты интегрирования для некоторых простых реакций.

Таблица 1

Уравнения для констант скоростей обратимых реакций

Система	Результат интегрирования уравнения для скорости реакции
$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$	$k_1 = \frac{x_e}{at} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$
$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B + C$	$k_1 = \frac{x_e}{t(2a - x_e)} \ln \frac{ax_e + x(a - x_e)}{a(x_e - x)}$
$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightarrow}} C$	$k_1 = \frac{x_e}{t(a^2 - x_e^2)} \ln \frac{x_e(a^2 - xx_e)}{a^2(x_e - x)}$
$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$	$k_1 = \frac{x_e}{2ta(a - x_e)} \ln \frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{a(x_e - x)}$

Последовательные (консекутивные) реакции

Встречаются сложности другого типа, а именно когда продукты реакции подвергаются дальнейшим превращениям, давая другие продукты. Простейшим случаем такого рода может служить следующий пример: вещество A превращается в B по реакции первого порядка, а последнее, также по реакции первого порядка, образует вещество C, причем обратными реакциями пренебрегают.

Такую систему можно представить в следующем виде:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C.$$

Скорость исчезновения A равна

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]. \quad (54)$$

Скорость появления B и C дается уравнениями

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (55)$$

и

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]. \quad (56)$$

Нужно заметить, что

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = 0, \quad (57)$$

так как сумма концентраций A, B и C остается постоянной в ходе реакции.

Уравнение (54) легко интегрируется

$$A = [A]_0 e^{-k_1 t}; \quad (58)$$

здесь $[A]_0$ — начальная концентрация A. Уравнение (55) нельзя интегрировать, так как в него входят три переменные величины [A], [B] и t, однако, подставив в него уравнение (58), получаем уравнение

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B], \quad (59)$$

которое включает уже только две переменные [B] и t. Теперь это уравнение интегрируется:

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right). \quad (60)$$

Скорость изменения C находят, воспользовавшись тем, что

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B], \quad (61)$$

откуда

$$[C] = [A]_0\left\{1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}\right\}. \quad (62)$$

Изменение концентраций [A], [B] и [C] со временем схематически изображено на рис. 6. Концентрация [A] экспоненциально падает со временем в соответствии с уравнением (58). Концентрация [B], начиная с нуля, проходит через максимум и снова падает до нуля, так как B полностью

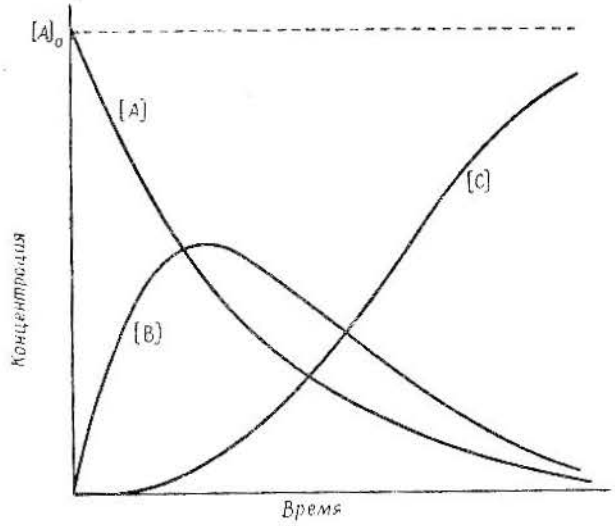


Рис. 6. Зависимость концентраций компонентов реакции типа A → B → C от времени.

превращается в C. Скорость образования C в любой момент времени пропорциональна концентрации B; вначале равная нулю, скорость образования C проходит через максимум, когда концентрация B максимальна, и в конце реакции снова приближается к нулю. Кривые типа кривой изменения [C] со временем называются *S*-образными. Если проследить за появлением C, то можно видеть, что сначала наблюдается так называемый «индукционный период», в течение которого не происходит образования C. Существование такого индукционного периода указывает на то, что продукт образуется не прямо, а через некоторое промежуточное соединение.

Выше изображен простейший случай последовательной реакции. Несколько более сложные схемы рассмотрены

Фростом и Пирсоном [3]. Однако если схема очень сложна по сравнению с уже рассмотренной, то не исключено, что в математике не найдется метода для решения получаемых при этом дифференциальных уравнений. В этих случаях можно получить численное значение константы, воспользовавшись вычислительными устройствами.

В некоторых случаях для решения таких дифференциальных уравнений можно воспользоваться приближенным методом, известным как *метод стационарных концентраций*. В гл. 4 подробно рассматриваются условия применения этого метода.

Реакции в потоке

Все уравнения, рассмотренные до сих пор в этой главе, относились к случаям протекания жидкофазных и газофазных реакций в сосудах постоянного объема. При кинетических исследованиях обычно работают именно в этих условиях. Однако в некоторых случаях гораздо удобнее реакционную смесь пропускать через реакционный сосуд, обычно называемый *реактором*. Это неизбежно, например, в тех случаях, когда желательно изучить реакцию при очень низких давлениях и концентрациях, так как проточная система дает возможность пропускать струю реагентов через реактор в течение значительного промежутка времени и накопить измеримое количество продукта реакции. Струевые системы используются также для исследования очень быстрых реакций; для этой цели разработаны удобные методы, например так называемый «метод остановленной струи», в котором струя реагентов внезапно останавливается и немедленно после остановки регистрируется изменение концентрации компонентов во времени.

При использовании струевых систем в кинетических экспериментах газ или жидкость пропускают с известной скоростью через реакционный сосуд; реакционную смесь анализируют на содержание продуктов реакции. Затем при условии, что эксперименты проводились с различными скоростями струи и концентрациями, рассчитывают константу скорости и порядок реакции.

Существует два типа струевых систем. В сосудах первого типа реагенты не перемешиваются, и такую струю называют

пробкообразной. В сосудах второго типа имеются устройства, перемешивающие реагенты с такой скоростью, которая обеспечивает полное смешение вдоль всего реактора.

Случай пробкообразной струи схематически изображен на рис. 7. Предполагают, что реакционная смесь проходит через реактор с объемной скоростью струи (выраженной, например, в литрах в секунду), равной u. Выбирают участок объема реактора dV и принимают для простоты, что

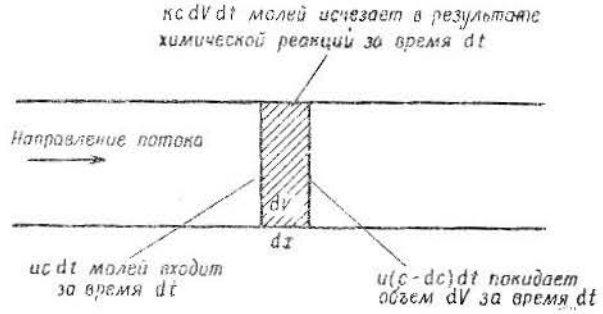


Рис. 7.
Поток реагентов проходит через реактор. Случай пробкообразного потока.

скорость реакции зависит от концентрации c единственного реагента. В реакции первого порядка, которую рассмотрим в первую очередь, скорость исчезновения вещества дается уравнением

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc. \qquad (63)$$

А поэтому число молей, реагирующих в единицу времени в единице объема dV, равно $kc\,dV$.

Через некоторое время в реакции устанавливаются стационарные условия; это означает, что не происходит никаких изменений концентрации во времени в выбранном участке объема dV. Чтобы процесс был стационарным, необходимо выполнение следующих условий:

1) молекулы реагента входят в объем dV слева, число молей, входящих в него за время dt, равно $uc\,dt$;

2) молекулы покидают этот объем справа, число молей, выходящих из него за время dt, равно $u(c + dc)dt$;

3) исчезновение молекул — результат химической реакции; в случае реакции первого порядка число молей ($-dn$), исчезающих за время dt, равно $kc dV dt$.

Соотношение стационарности для выбранного объема можно получить, приравнивая скорость входа реагентов в объем dV (1-й процесс) к сумме скоростей выхода их из объема (2-й и 3-й процессы). В результате имеем

$$uc\,dt = u(c + dc)\,dt + kc\,dV dt. \tag{64}$$

Проведя некоторые преобразования, получим

$$-\frac{dc}{c} = \frac{k}{u}\,dV. \tag{65}$$

Это уравнение должно быть проинтегрировано по всему объему V_0 реактора; в начале реактора $V = 0$ и $c = c_i$ (начальная концентрация), в конце его $V = V_0$ и $c = c_f$ (конечная концентрация реагента). Тогда

$$-\int_{c_i}^{c_f} \frac{dc}{c} = \frac{k}{u}\int_0^{V_0} dV, \tag{66}$$

откуда

$$\ln\frac{c_f}{c_i} = \frac{kV_0}{u} \tag{67}$$

или

$$c_f = c_i e^{-kV_0/u}. \tag{68}$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (21) для статических условий, видно, что они будут совершенно одинаковы, если заменить в показателе степени V_0/u на t. Поэтому величину V_0/u называют *временем контакта* для данной реакции; оно выражает среднее время, за которое молекулы проходят через реактор. Справедливость уравнения (68) можно проверить, изменяя V_0/u (т. е. меняя объем или скорость струи) так же, как в статических условиях меняют время. Реакции, слишком быстрые, чтобы изучать их в статической системе, могут быть исследованы в струевой; при этом время контакта можно снижать с помощью высоких скоростей струи и небольших объемов.

Для реакций, скорость которых зависит от n-й степени концентрации c, уравнение стационарности, аналогичное выражению (64), выглядит следующим образом:

$$uc\,dt = u(c + dc)\,dt + kc^n dV dt. \tag{69}$$

После преобразований получают

$$-\frac{dc}{c^n} = \frac{k}{u}\,dV. \tag{70}$$

При тех же граничных условиях, что и выше, интегрирование дает

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{c_f^{n-1}} - \frac{1}{c_i^{n-1}}\right] = \frac{kV_0}{u}. \tag{71}$$

Уравнение (71) аналогично уравнению (46) при замене V_0/u на t.

Все рассмотренные выше выводы основаны на предположении, что в ходе реакции объем не изменяется; любые изменения объема приведут к изменению скорости струи, проходящей через реактор. Учет изменения объема значительно усложняет уравнение скорости и поэтому здесь его не рассматривают подробнее; с этим вопросом можно ознакомиться в книге Хугена и Ватсона [4].

В случае перемешивающейся струи концентрация сохраняется постоянной вдоль всего реактора и нет необходимости выделять бесконечно малый объем, а можно рассматривать реактор в целом. Скорость вхождения реагентов в реактор составляет uc_i, скорость выхода струи — uc_f; разность между этими скоростями и есть скорость реакции в реакторе, равная vV, где v — скорость в единице объема. Таким образом,

$$uc_i - uc_f = vV, \tag{72}$$

или

$$v = \frac{u(c_i - c_f)}{V}. \tag{73}$$

Измеряя c_i и c_f при данной скорости струи, можно вычислить скорость реакции. Порядок реакции и константу скорости можно получить, проводя эксперименты при различных начальных концентрациях и скоростях подачи реагентов.

Измерение скоростей реакции

Кратко рассмотрим основные экспериментальные приемы, используемые в кинетике. Сначала обратимся к наиболее распространенным методам, а затем рассмотрим некоторые приборы, большинство из которых создано недавно.

Старый, но очень удобный метод состоит в проведении реакции в сосуде и измерении концентрации реагентов как функции времени. Такая методика годится как для газов, так и для жидкостей и твердых тел. Существуют различные способы инициирования реакции. Если реакция между двумя какими-то веществами протекает самопроизвольно, то ее можно начать, совместно вводя их в реакционный сосуд; ошибки в отсчете времени начала реакции за счет перемешивания должны быть пренебрежимо малы по сравнению с временем полупревращения. В случае реакций, в которых участвует только одно соединение — реакции разложения или изомеризации—вещество сначала хранят при температуре, при которой оно стабильно. Затем реагент быстро нагревают до температуры, при которой реакция идет с удобно измеримой скоростью.

Реакционные сосуды обычно изготовляют из стекла, не подвергающегося воздействию реагентов; однако если стекло химически нестойко, можно воспользоваться другим материалом. Что касается газовых реакций, то многие из них протекают на стенках реакционного сосуда; если желательно изучить только гомогенную реакцию, то следует исключить влияние стенок или выбрать другой материал сосуда. Влияние стенки исключается при использовании сосудов, в которых можно менять отношение поверхности сосуда к объему и затем экстраполировать полученные значения скоростей к нулевому значению этого отношения. При проведении реакции в газовой фазе реактор обычно является частью вакуумной установки. Вся система перед началом опыта откачивается до низкого давления, и реагирующий газ или газы вводят в реактор, измеряя давление по манометру. В случае проведения реакций в растворе реагенты и растворитель вводят в реактор, применяя обычную технику перемешивания. При необходимости реактор впоследствии может быть закрыт или запаян во избежание потерь испаряющихся материалов.

Так как скорость реакции сильно зависит от температуры реакционного сосуда, последний можно поместить в термостатированную баню, температура которой может поддерживаться с точностью до одной десятой градуса.

Если реакция, идущая в газовой фазе, сопровождается изменением числа молекул, то будет наблюдаться изменение давления; изменение давления за определенный промежуток времени дает возможность вычислить глубину протекания реакции. Для реакций, в точности следующих простому стехиометрическому уравнению, такой метод позволяет получать очень точные и достоверные результаты. Его успешно использовали для изучения реакции термического распада пятиокиси азота по уравнению

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2,$$

но в этом случае нужно внести поправку на диссоциацию N_2O_4 на две молекулы NO_2.

Для некоторых реакций, таких, как распад многих органических соединений, где стехиометрия не соответствует истинному процессу и бывает трудно по изменению давления сказать, идет ли вообще реакция, приходится совмещать манометрическое исследование с анализом продуктов. В настоящее время эти анализы часто проводятся физическими методами, такими, как спектроскопия, масс-спектрометрия, газожидкостная хроматография. Если в реакции не происходит изменения давления, то за ее ходом можно проследить только такими методами. За протеканием реакций в жидкой и твердой фазах или в растворе обычно следят с помощью аналитических методов; в процессе реакции можно измерять некоторые физические свойства, например оптическое вращение. При использовании аналитических методов обычно прибегают к отбору проб из системы в различные моменты времени.

За последние годы вслед за развитием современной электронной техники наблюдается тенденция к автоматизации кинетических исследований. Вместо манометра теперь измерения давления обычно проводят с помощью прокалиброванных приборов, дающих электрический сигнал, который можно подать на самописец так, чтобы шла непрерывная запись изменения давления во времени. Такой

прием приводит к превосходной точности. Его также применяют, если реакция в растворе идет с изменением поглощения света определенной длины волны; в этом случае получают непрерывную запись изменения оптической плотности со временем.

Выше была рассмотрена теория реакций в струе. Струевая техника может быть применена как к газовой, так и к жидкой фазам. Для проведения реакции необходимо иметь реактор, поддерживаемый при некоторой постоянной температуре и допускающий протекание реагентов через него с известной скоростью. Вещества, выходящие из реактора, анализируются любым удобным физическим или химическим методом.

Метод исследования очень быстрых реакций [5]

Большинство из методов, рассмотренных выше, относилось к сравнительно медленным реакциям, с временем полупревращения порядка получаса или более. Для многих реакций можно выбрать интервал температур, в котором они идут сравнительно медленно и, следовательно, могут быть исследованы различными подходящими методами. Однако существуют столь быстрые реакции, что для их изучения необходима специальная техника. С этой целью разработана аппаратура двух основных типов. В приборе первого типа в основном используются те же принципы, что и в аппаратурах для исследования медленных реакций, но они модифицированы таким образом, что применимы и для более быстрых реакций. Приборы второго типа основаны на совершенно других принципах.

Сначала рассмотрим устройства первого типа. Конвенционная методика приводит к трудностям при изучении очень быстрых реакций по следующим причинам:

1) время, обычно необходимое для смешения реагентов или доведения их до требуемой температуры, сравнимо со временем полупревращения, а поэтому всегда наблюдается определенная ошибка, так как неясно, с какого момента отсчитывать время начала реакции;

2) время, требуемое для измерения концентрации, мало отличается от времени полупревращения.

Первую трудность иногда можно обойти, использовав различные технические усовершенствования для очень быстрого введения реагентов в реакционный сосуд и для столь

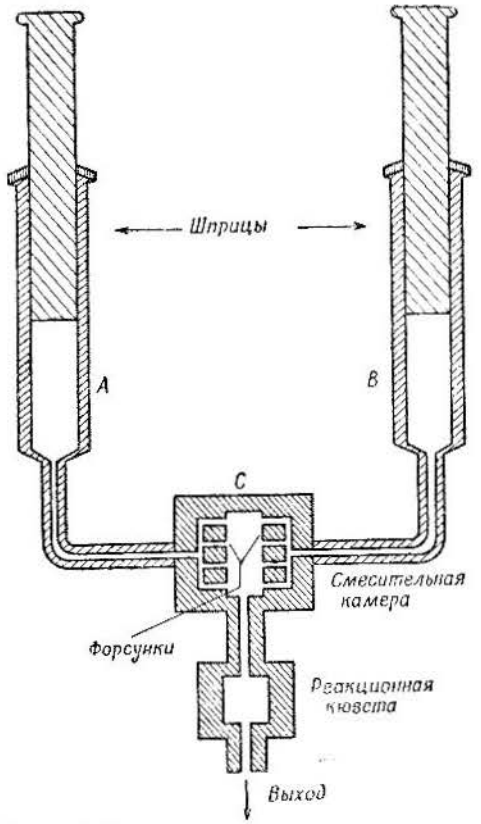


Рис. 8. Схема аппаратуры для изучения реакций в растворах с помощью метода остановленной струи.

же быстрого их смешения. Обычная конвенционная техника требует от нескольких секунд до минуты для ввода смеси газов, жидкостей или растворов в реактор и для придания им температуры окружающей среды. Это время можно значительно уменьшить, применяя быструю струю и струевую

методику. Специальный прибор, характеризующий так называемый метод *остановленной струи*, используемый для этих целей, представлен схематически на рис. 8. Эту аппаратуру обычно применяют для изучения реакции между двумя веществами в растворе. Раствор одного вещества помещается в шприц A, а раствор другого — в шприц B. Поршни шприцев могут быть мгновенно опущены, например механически, и быстрые потоки двух растворов впрыскиваются в смесительную камеру C. Последнюю желательно изготовить таким образом, чтобы входы, по которым поступают растворы, находились друг против друга, чтобы ускорить смешение растворов; камеру можно изготовить так, что для полного смешения будет достаточно тысячной доли секунды. Из смесительной камеры раствор сразу же поступает в реакционный сосуд; их может быть два, соединенных последовательно. Этот метод был впервые разработан Хартриджем и Роутоном [6] для исследования реакций в растворах; его можно применять и для газофазных реакций, но в этом случае труднее достичь полного смешения.

Если реакция очень быстрая, то невозможно проводить химический анализ на различных ее этапах. Вторая трудность, о которой упоминалось выше, состоит в том, что необходимы приборы, позволяющие немедленно определять какие-либо свойства реакционной системы. Для реакции в растворах обычно применяют спектрофотометрические методы. Если продукты реакции поглощают свет другой длины волны, чем реагенты, то можно пропустить монохроматический свет через реакционный сосуд, использовав для регистрации его поглощения фотоэлектрическое устройство с самописцем или осциллографом. Если реакция не слишком быстрая, можно ограничиться самописцем с пером, но если имеются осциллографы с временной шкалой, то можно сделать фотографию записи осциллографа. Быстрые газофазные реакции могут быть изучены в камере масс-спектрометра, со специально разработанным для этой цели приспособлением, дающим быструю развертку во времени. Удобными свойствами для измерения скоростей очень быстрых реакций являются флуоресценция, электронная проводимость и оптическое вращение.

Все вышеописанные методы основаны на конвенционной технике и модифицированы для реакций, идущих с большими скоростями. В последнее время, особенно благодаря работам Эйгена с сотр. [7], была разработана серия методов, основанных на совершенно другом принципе. Эти методы называют *релаксационными*, так как они связаны с измерением времени релаксации: это время, которое требуется реакции, чтобы вернуть систему в равновесное состояние.

Эти методы в своей основе отличаются от уже описанных, так как реакция начинается отнюдь не со смешения реагентов или придания им определенной температуры. Реакцию доводят до равновесия. Затем его каким-либо способом нарушают, например внезапно меняют температуру или давление, и поддерживают в этих условиях до наступления нового равновесия, за скоростью достижения которого наблюдают с помощью высокоскоростных методов.

Теория этого метода сложна, но общие ее принципы легко показать на очень простом примере реакции ионизации слабой кислоты:

$$HA + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + A^-.$$

Константа скорости этой реакции велика и не может быть измерена конвенционными методами. Предположим, что система находится в равновесии; изменим внезапно температуру так, чтобы нарушить равновесие. Пусть a — общая концентрация HA, x — концентрация ионов, а x_e — концентрация ионов при новом равновесии. Тогда можно записать кинетическое уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_{-1} x^2 \qquad (74)$$

и условие равновесия

$$k_1 (a - x_e) = k_{-1} x_e^2. \qquad (75)$$

Отклонение от равновесия Δx равно $x - x_e$, так что

$$\frac{d\,\Delta x}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_{-1} x^2 = \qquad (76)$$

$$= k_1 a - k_1 x - k_{-1} x^2. \qquad (77)$$

Заменив x на $(\Delta x + x_e)$, можно получить

$$\frac{d\,\Delta x}{d\,t} = k_1 a - k_1 \Delta x - k_1 x_e - k_{-1}(\Delta x)^2 - 2k_1 \Delta x \cdot x_e - k_{-1} x_e^2. \quad (78)$$

Однако из уравнения (75) следует, что

$$k_1 a - k_1 x_e - k_{-1} x_e^2 = 0. \quad (79)$$

Тогда, используя уравнение (78), можно прийти к выражению

$$\frac{d\,\Delta x}{d\,t} = -k_1 \Delta x - k_{-1}(\Delta x)^2 - 2k_{-1} \Delta x x_e. \quad (80)$$

Так как Δx очень мало, то членом с $(\Delta x)^2$ можно пренебречь и тогда

$$\frac{d\,\Delta x}{d\,t} = -(k_1 + 2k_{-1} x_e)\Delta x. \quad (81)$$

Таким образом, оказалось что Δx меняется во времени так же, как концентрация реагента в реакции первого порядка. Уравнение (81) можно проинтегрировать, разделив переменные, так что

$$\frac{d\,\Delta x}{\Delta x} = -(k_1 + 2k_{-1} x_e)\,d\,t. \quad (82)$$

Следовательно,

$$\ln \Delta x = -(k_1 + 2k_{-1} x_e)\,t + \text{const}. \quad (83)$$

Константу интегрирования находят при граничном условии, что Δx равно $(\Delta x)_0$ при $t = 0$; тогда получают

$$\ln \frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = (k_1 + 2k_{-1} x_e)\,t. \quad (84)$$

Время релаксации t^* определяется как время, соответствующее условию

$$\frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = e, \quad (85)$$

где e — основание натуральных логарифмов; таким образом, это есть время, при котором отклонение от равновесия Δx равно $1/e$ начального отклонения. Так как $\ln e = 1$, то время релаксации, согласно уравнению (84), определяется как

$$t^* = \frac{1}{k_1 + 2k_{-1} x_e}. \quad (86)$$

Следовательно, если экспериментально определить время релаксации, при известном x_e, то можно найти соотношение между k_1 и k_{-1}. Однако отношение k_1/k_{-1} есть константа равновесия, значит, можно вычислить индивидуальные константы скоростей реакций.

Для того чтобы воспользоваться этим методом, необходимо, чтобы время нарушения равновесия было значительно меньше, чем t^*; для очень быстрых реакций это время должно быть порядка 10^{-7}—10^{-6} *сек*, что создает серьезные технические трудности, которые были успешно преодолены Эйгеном с сотр. Измерение времени достижения нового равновесия, равного нескольким микросекундам в случае очень быстрых реакций и нескольким миллисекундам для более медленных, осуществляется с помощью кондуктометрических или спектроскопических устройств, снабженных электронной записью.

Используя эти методы, Эйген и сотр. измерили скорости наиболее быстрых из известных реакций, в том числе реакцию рекомбинации ионов водорода и гидроксила в растворе. Такие реакции имеют константы скоростей порядка 10^{11} *л/моль·сек*. Некоторые результаты, полученные для таких систем, будут рассмотрены позднее.

Теоретическая обработка времен релаксации проведена для более сложных систем, чем приведенные выше. Можно проанализировать эти системы, имеющие несколько времен релаксации, и получить значения констант скоростей индивидуальных реакций.

К релаксационным методам Эйгена можно отнести метод прохождения ударной волны через реакционную систему [8]. Удар может быть вызван детонацией какого-либо взрывчатого запала. Обычно возмущения, производимые таким образом, значительны, и отклонения системы от равновесия велики. Этот метод используется для измерения скоростей диссоциации простых молекул [9].

Скорости некоторых быстрых реакций могут быть также изучены с помощью метода абсорбции звука.

ЗАДАЧИ

1. Скорость реакции второго порядка равна $4{,}5 \times 10^{-7}$ *моль/см³·сек* при концентрации одного реагента $1{,}5 \times 10^{-2}$ *моль/л* и другого $2{,}5 \times 10^{-3}$ *моль/л*. Рассчитайте константу скорости в *см³/моль·сек*, в *л/моль·сек* и в *л/моль·мин*.

2. Константа скорости реакции первого порядка равна $2{,}5 \times 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$. Какова будет скорость реакции в *моль/см*$^{-3}$*·сек* при концентрации реагирующего вещества $2{,}0 \times 10^{-3}$ *моль/см*³?

3. Скорость некоторой реакции пропорциональна концентрации реагента и катализатора. Концентрация катализатора остается постоянной в течение опыта. Расчет с помощью интегрального метода показал, что реакция имеет первый порядок и константу скорости $5{,}8 \times 10^{-6}$ *сек*$^{-1}$. Если концентрация катализатора равна 0,01 *М*, то какова будет константа скорости реакции второго порядка (единицы измерения)? Какова будет скорость реакции, если концентрация реагента равна 0,1 *М*?

4. В таблице, приведенной ниже, представлены величины скоростей реакций соединений A и B при различных концентрациях последних. Определите значения x и y, а также константу скорости k в следующем выражении:

$$v = k\,[\mathrm{A}]^x\,[\mathrm{B}]^y.$$

[A], *моль/л*	[B], *моль/л*	Скорость реакции, *моль/л·сек*
$2{,}3\times10^{-4}$	$3{,}1\times10^{-5}$	$5{,}2\times10^{-4}$
$4{,}6\times10^{-4}$	$6{,}2\times10^{-5}$	$64{,}1\times10^{-3}$
$9{,}2\times10^{-4}$	$6{,}2\times10^{-5}$	$1{,}664\times10^{-2}$

5. Реакция первого порядка проходит на 30% за 35 *мин*; какова величина константы скорости в *сек*$^{-1}$? Сколько исходного вещества останется непрореагировавшим через 5 *час*?

6. Реакция разложения некоторого газа подчиняется закону порядка 3/2; в начале опыта концентрация реагента была $5{,}2 \times 10^{-4}$ *моль/л*. Если 55% его прореагирует за 50 *мин*, то какова будет константа скорости (размерность)?

7. Реакция разложения аммиака на горячей вольфрамовой проволоке протекает по следующему стехиометрическому уравнению:

$$2\mathrm{NH_3} = \mathrm{N_2} + 3\mathrm{H_2}.$$

За протеканием реакции следили по изменению давления, и в различные моменты времени давление повышалось следующим образом:

Время, *сек*	100	200	400	600	800	1000
Повышение давления, *мм*	11,0	22,1	44,0	66,3	87,9	110

Выразите эти результаты графически и определите по графику порядок реакции. При условии, что начальное давление равнялось 200 *мм*, рассчитайте константу скорости (вместо концентрации можно воспользоваться величиной давления в миллиметрах ртутного столба; укажите единицы измерения в конечном выражении для константы скорости).

8. При определенных условиях диметиловый эфир разлагается в соответствии со следующим уравнением:

$$\mathrm{CH_3OCH_3} = \mathrm{CH_4} + \mathrm{H_2} + \mathrm{CO}.$$

При 504° давление в опыте изменялось следующим образом:

Время, *сек*	0	390	665	1195	2240	3155	∞
Давление, *мм*	312	408	468	562	714	779	931

Изобразите эти результаты графически и с помощью дифференциального метода определите порядок реакции с точностью до 0,5. Получите тот же результат с помощью интегрального метода. Определите константу скорости и ее размерность.

9. Летор получил следующие значения для скоростей реакции разложения ацетальдегида при различных степенях превращения:

Степень разложения, %	0	5	10	15	20	25
Скорость разложения, *мм рт. ст/мин*	8,53	7,49	6,74	5,90	5,14	4,69
Степень разложения, %	30	35	40	45	50	—
Скорость разложения, *мм рт. ст./мин*	4,31	3,75	3,11	2,67	2,29	—

Постройте график логарифмической зависимости v от количества (%) непрореагировавшего ацетальдегида и определите порядок реакции в зависимости от времени.

10. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению

$$\mathrm{C_6H_5N_2Cl} = \mathrm{C_6H_5Cl} + \mathrm{N_2}.$$

В опыте, проводившемся при 50° и начальной концентрации 10 *г/л*, были получены следующие результаты:

Время, *мин*	6	9	12	14	18
Выдел. N_2, *см*³	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3
Время, *мин*	22	24	26	30	∞
Выдел. N_2, *см*³	45,0	46,5	443,	50,4	58,3

Обработайте эти данные дифференциальным и интегральным методами и определите порядок и константу скорости реакции.

11. Скорости ферментативных каталитических реакций иногда подчиняются следующему уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+k'(a-x)},$$

где x — концентрация продукта в момент времени t и a — начальная концентрация реагента. Путем интегрирования найдите явную зависимость между t и x. Предложите графический метод, который позволил бы путем изображения полученных результатов в виде прямой проанализировать проинтегрированное выражение.

12. Стехиометрическое уравнение химической реакции таково:

$$2A + B = 2C,$$

но порядок реакции первый по каждому из реагентов. Начальные концентрации A и B есть a и b, а концентрация C в момент t равна x. Составьте уравнение для скорости реакции и проинтегрируйте его.

ЛИТЕРАТУРА

1. Van't Hoff J. H., Etudes de dynamique chimique, F. Muller, Amsterdam, 1884, p. 87.
2. Letort M., Thesis, University of Paris, 1937; J. Chim. phys., **34**, 206 (1937); Bull. Soc. chim. France, **9**, 1 (1942).
3. Frost A. A., Pearson R. G., Kinetics and Mechanism, ch. 8, John Wiley, New York, 1953.
4. Hougen D. A., Watson K. M., Chemical Process Principles, part 3, p. 834, John Wiley, New York, 1947.
5. См. Disc. Faraday Soc., **17** (1954).
6. Hartridge H., Roughton F. J. W., Proc. Roy. Soc., **A104**, 376 (1923).
7. Eigen M., Disc. Faraday Soc., **17**, 194 (1954); Eigen M., Johnson J. S., Ann. Rev. Phys. Chem., **11**, 307 (1960).
8. Pritchard H. O., Quart. Rev. Chem. Soc., **14**, 46 (1960).
9. Britton D., Davidson N., Schott G., Disc. Faraday Soc., **17**, 58 (1954); Bauer S. H., Gustavson M. R., там же, **17**, 69 (1954).

ГЛАВА 2

Молекулярная кинетика

Кинетика химической реакции обычно исследуется с нескольких сторон. Во-первых, изучается феноменология реакции, т. е. эмпирические законы, описывающие скорости реакций. Зависимости, связывающие скорости с концентрациями реагентов или продуктов реакции, были рассмотрены в предыдущей главе.

Во-вторых, изучаются зависимости скоростей реакций от температуры. Это очень важный тип кинетического исследования. Наиболее удовлетворительный путь решения этой задачи заключается в нахождении зависимости константы скорости, или, в случае сложных выражений для скорости реакции, эмпирических констант, входящих в них, от температуры. В кинетике эти исследования особенно важны еще и потому, что температурная зависимость лежит в основе теоретического обоснования вывода для вычисления скорости химического процесса, поскольку температура является молекулярным свойством реагирующей системы. Именно по этой причине такой путь подхода к изучению скорости реакции называют *молекулярной кинетикой*, которая и рассматривается в настоящей главе.

Третьим важным аспектом химической кинетики, обсуждаемым в последующих главах, является толкование механизмов сложных химических реакций на основании кинетических и других данных. Все типы кинетических исследований тесно связаны друг с другом, и несомненно, что данные по молекулярной кинетике весьма важны при соответствующих выводах относительно механизмов химических реакций.

Элементарные реакции

Очень немногие химические реакции протекают в одну стадию; примером действительно одностадийной реакции является реакция между водородом и иодом:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI.$$

Об этой реакции можно уверенно говорить (см. стр. 103), что она протекает при столкновении молекул водорода и иода с образованием комплекса, который диссоциирует непосредственно на две молекулы иодистого водорода. Такой процесс называют *элементарной* реакцией. С другой стороны, реакция между водородом и бромом происходит не прямо, а через несколько стадий, например:

$$(1)\ Br_2 \rightarrow 2Br,$$

$$(2)\ Br + H_2 \rightarrow HBr + H.$$

Детали этого процесса разобраны ниже (стр. 162). Реакция (2) является элементарной и протекает при столкновении между атомом брома и молекулой водорода, причем образующийся комплекс Br... H... H распадается с образованием HBr + H.

В настоящей главе рассматриваются основы теории элементарных реакций; в третьей главе дается приложение этой теории к некоторым частным случаям, четвертая глава связывает общую скорость химического процесса со скоростями отдельных элементарных актов реакции, протекающей в целом по сложному механизму.

Молекулярность и порядок реакции

Пусть о каком-либо процессе известно, что он является элементарным; тогда важно установить, сколько именно молекул вступает в реакцию; это число и называют *молекулярностью* реакции. Как было показано в предыдущей главе, зависимости, связывающие скорость реакции с концентрацией, часто определяют порядок реакции. Эту чисто экспериментальную величину следует четко разграничивать с молекулярностью, которая определяет число вступающих в реакцию молекул. Можно говорить о порядке сложных реакций, полагая, что скорость реакции пропорциональна концентрации реагента в некоторой степени. Но бессмысленно говорить о молекулярности сложной реакции.

В некоторых исключительных случаях, обсуждаемых ниже, можно допустить, что порядок элементарной реакции

указывает на число молекул, вступающих во взаимодействие, т. е. порядок и молекулярность реакции совпадают. Если, например, элементарная реакция имеет первые порядки относительно веществ A и B, можно заключить, что данная реакция является бимолекулярной, т. е. во взаимодействие вступает одна молекула A и одна молекула B.

Однако иногда такое рассуждение может привести к неправильному заключению. Предположим, например, что один из реагентов присутствует в таком избытке, что концентрация его в течение реакции не изменяется; более того (например, если этот реагент является растворителем), его концентрация может сохраняться постоянной и в различных опытах. В этом случае при кинетическом исследовании не обнаруживается никакой зависимости скорости реакции от концентрации этого соединения, и нельзя сделать никакого вывода относительно участия этого вещества в реакции. Такой случай часто наблюдается в реакциях, протекающих в растворах, когда сам растворитель может быть реагентом, например в реакциях гидролиза в водных растворах, где молекула воды может реагировать с растворенной молекулой. При этом один кинетический результат не дает еще возможности считать, что растворитель в реакции участвует.

Другим примером, относящимся к этому, является участие катализатора в каталитической реакции. Катализатор — это соединение, которое определенным образом влияет на скорость реакции, но при этом не расходуется; его можно рассматривать как вещество, являющееся одновременно и реагентом и продуктом реакции. Концентрация катализатора остается постоянной в ходе реакции, и кинетический анализ одного опыта не дает возможности судить о его участии в реакции. То, что катализатор участвует в реакции, можно показать, измеряя скорость реакции при различных его концентрациях; в общем случае наблюдается линейная зависимость. Из уже сказанного должно быть ясно, что для заключения о молекулярности элементарной реакции следует провести не только тщательное кинетическое изучение, при котором следует изменять всевозможные факторы, но также рассмотреть и другие стороны реакции, включая точное знание природы продуктов реакции.

Закон Аррениуса

Одним из важнейших соотношений в химической кинетике, дающим наибольшую информацию о механизме реакции, является закон, который связывает константу скорости реакций k с температурой T, а именно:

$$k = Ae^{-B/T}, \tag{1}$$

где A и B — константы. Это соотношение позднее было выражено Вант-Гоффом и Аррениусом в виде

$$k = Ae^{-E/RT}, \tag{2}$$

где R — газовая постоянная, равная 1,986 *ккал/град·моль*. Это уравнение было предложено в 1887 г. Вант-Гоффом, который, основываясь на изменении константы равновесия с температурой, указал, что подобное соотношение должно сохраняться и для константы скорости реакции. Эта идея была поддержана Аррениусом, который успешно применил ее к рассмотрению большого числа реакций; поэтому уравнение (2) называют законом Аррениуса.

Ниже вкратце рассматривается вывод, данный в свое время Вант-Гоффом. Изменение константы равновесия подчиняется закону

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \tag{3}$$

где K_c — константа равновесия, выраженная через концентрацию, а ΔU — изменение внутренней энергии в данной реакции. Если протекает реакция

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{C} + \mathrm{D},$$

то ее константа равновесия K_c (выраженная через концентрацию) равна отношению констант скоростей k_1 и k_{-1}, т. е.

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}. \tag{4}$$

Тогда уравнение (3) можно записать как

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}\ln k_{-1}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \tag{5}$$

Последнее выражение разбивают на два уравнения:

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} = \text{const} + \frac{E_1}{RT^2}, \tag{6}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_{-1}}{\mathrm{d}T} = \text{const} + \frac{E_{-1}}{RT^2}, \tag{7}$$

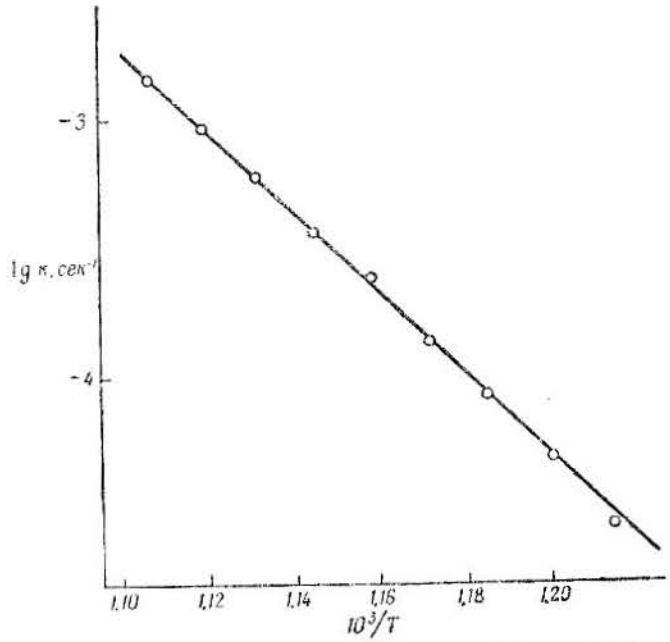


Рис. 9. Аррениусовская зависимость ($\lg k$ от $1/T$, где T — температура в градусах Кельвина) для реакции термического разложения этана.

Так как в данном случае на оси ординат отложены десятичные логарифмы, то наклон равен $-E/2{,}303R$ или $-E/4{,}57$.

где разность $E_1 - E_{-1}$ равна ΔU. Экспериментально было найдено, что константы в уравнениях (6) и (7) могут быть приравнены нулю, и тогда интегрирование уравнений (6) и (7) приведет к следующим выражениям для k_1 и k_{-1}:

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}, \tag{8}$$

$$k_{-1} = A_{-1} e^{-E_{-1}/RT}. \tag{9}$$

Величины A_1 и A_{-1} в полученных уравнениях называют обычно *предэкспоненциальными множителями* реакции, а E_1 и E_{-1} — *активационными энергиями*, или *энергиями активации*. Экспериментально энергию активации можно

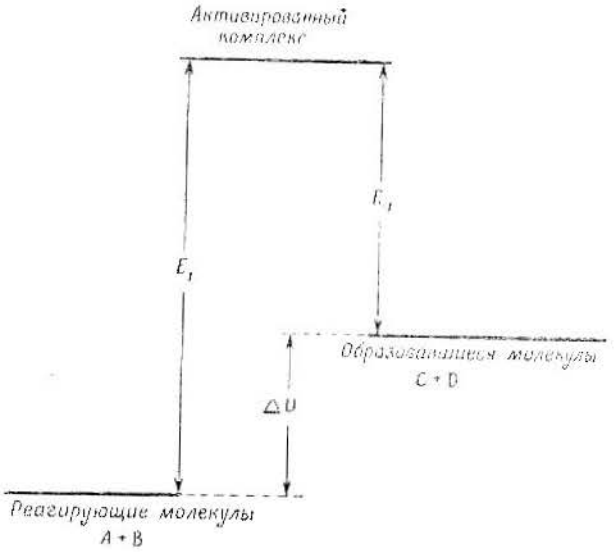


Рис. 10. Энергии активации для прямой и обратной реакций.

Для того чтобы прошла реакция (т. е. чтобы образовался активированный комплекс), реагенты A и B должны приобрести энергию E_1, а реагенты C и D — энергию E_{-1}. Изменение энергии системы ΔU равно $E_1 - E_{-1}$.

определить, строя график зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной абсолютной температуры; наклон полученной прямой равен энергии активации с противоположным знаком, поделенной на R. Пример аррениусовой прямой представлен на рис. 9. Предэкспоненциальный множитель измеряется в тех же единицах, что и константа скорости реакции, т. е. *сек*$^{-1}$ для реакции первого порядка и *л*/*моль*·*сек* для реакции второго порядка, энергия активации обычно выражается в *кал*/*моль* или в *ккал*/*моль*.

Этот закон имеет универсальное значение для элементарных реакций; отклонения от закона Аррениуса указывают на сложный механизм реакции. Аррениус предполагал, что в ходе реакции реагирующие молекулы активируются в результате столкновений и что между нормальными и активированными молекулами существует равновесие. Тогда энергия активации представляет собой ту энергию, которую должны накопить молекулы, чтобы иметь возможность прореагировать. Реагенты, накопившие нужную энергию и находящиеся в процессе взаимодействия (т. е. в процессе перераспределения связей), называют *активированным комплексом*. Физический смысл энергии активации схематически представлен на рис. 10, из которого видно, что разность энергий активации прямой и обратной реакций равна изменению внутренней энергии системы. Дополнительные сведения о направлении элементарной реакции можно получить, рассматривая изменение потенциальной энергии системы.

Поверхность потенциальной энергии

Метод потенциальных поверхностей — исключительно важный прием для описания пути химической реакции, и им теперь часто пользуются при обсуждении элементарных реакций. Вначале дадим общие принципы построения таких поверхностей и приведем случаи, к которым они могут быть применены.

Рассмотрение этого метода очень удобно начать с описания одной из простейших из имеющихся химических реакций — реакции между атомом и молекулой водорода. Скорость этой реакции можно изучить экспериментально, пометив один или большее количество атомов; например, можно привести во взаимодействие атом дейтерия с молекулой водорода (в этом случае продуктами реакции будут DH + H) или же заставить атом водорода вступить в реакцию с чистым *пара*-водородом (в этом случае будет наблюдаться превращение *пара*-водорода в равновесную смесь из *орто*- и *пара*-форм). В любом случае реакция может быть записана следующим образом:

$$H^a + H^b - H^c \rightarrow H^a - H^b + H^c.$$

Из эксперимента известно [1], что энергия активации этой реакции составляет 7,7 *ккал/моль*. Уровни энергий реагентов и продуктов реакции одинаковы, но наличие энергии активации в 7,7 *ккал/моль* указывает на то, что для перехода системы из начального состояния в конечное ей

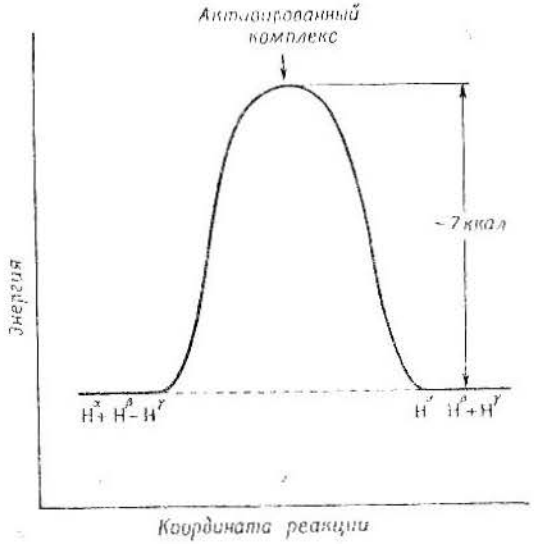


Рис. 11. Энергетический барьер для реакции $H^{\alpha} + H^{\beta} - H^{\gamma} \rightarrow H^{\alpha} - H^{\beta} + H^{\gamma}$.

необходимо преодолеть энергетический барьер именно такой высоты. Схематически это показано на рис. 11, на котором по оси ординат отложена энергия системы и по оси абсцисс — координата реакции, выражающая степень протекания реакции.

Рассмотрение химических реакций с точки зрения молекулярной структуры впервые проведено в 1928 г. Лондоном, который считал, что можно рассчитать свойства активированного комплекса с помощью квантовомеханических методов, используемых для расчета энергий стабильных молекул. Можно изобразить серию стадий, через которые H^{α} постепенно приближается к молекуле $H^{\beta} - H^{\gamma}$.

Предположим, что атом H^{α} и молекула $H^{\beta} - H^{\gamma}$ обладают достаточной энергией, чтобы сблизиться для образования активированного комплекса. Во время этого процесса в атоме и молекуле произойдет электронное взаимодействие, и потенциальная энергия системы будет сначала постепенно повышаться, а затем понижаться. Так как такие системы обычно симметричны, то можно ожидать, что максимум энергии будет соответствовать симметричному комплексу, в котором расстояние между H^{α} и H^{β} равно расстоянию между H^{β} и H^{γ}. После образования комплекса энергия системы постепенно понизится, так как система перейдет в состояние, соответствующее молекуле $H^{\alpha} - H^{\beta}$ и атому H^{γ}.

Квантовомеханическое рассмотрение этой задачи можно кратко изложить следующим образом. Решая соответствующие уравнения Шредингера, можно найти разрешенные уровни энергии для данной молекулы; полученные дифференциальные уравнения будут включать функцию изменения координат электронов в молекуле, и форма их будет зависеть от общего выражения для потенциальной энергии электронов в соответствии с их координатами. Волновое уравнение имеет решение только для определенных значений общей энергии системы, и функция ψ, соответствующая этим значениям, называется *собственной функцией* системы. Физический смысл собственной функции состоит в том, что она выражает плотность электронов как функцию координат.

Рассмотрим сначала молекулу водорода. Впервые эта задача была решена Гайтлером и Лондоном. Квантовомеханический расчет привел к заключению, что молекула водорода имеет два разрешенных уровня энергии, представляющих сумму или разность двух интегралов, имеющих размерность энергии; таким образом, энергия молекулы может быть выражена приблизительно так:

$$U = A \pm \alpha; \qquad (10)$$

здесь A и α — энергии. Интеграл A называют *кулоновской* энергией, и, грубо говоря, она эквивалентна той энергии, которая на основе классической механики возникает в результате электростатического взаимодействия заряженных частиц. Энергия α, известная как *обменная*, не имеет аналогии в классической механике, но в квантовой механике

является результатом того, что электрон не может быть локализован около какого-либо определенного ядра. Большинство значений энергий A и α обычно отрицательно, и

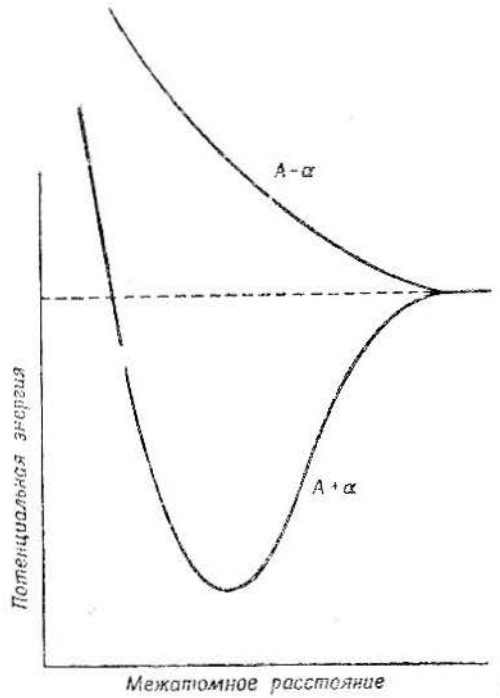


Рис. 12. Изменение потенциальной энергии в случае двухатомной молекулы, например H — H.
Нижняя кривая для стабильного, верхняя для возбужденного состояний.

энергия U в уравнении (10) — это энергия, относящаяся к отдельным атомам; наинизшая энергия соответствует наиболее стабильному состоянию и поэтому берется с положительным знаком, т. е. равна $A + \alpha$.

Интегралы A и α — функции расстояния между ядрами — равны нулю, когда ядра далеки одно от другого. Когда ядра сближаются, значения A и α становятся положительными, что соответствует отталкиванию. Значения $A + \alpha$ и $A - \alpha$ приведены на рис. 12 как функции межатомного расстояния. Функция $A + \alpha$ имеет минимальное значение на

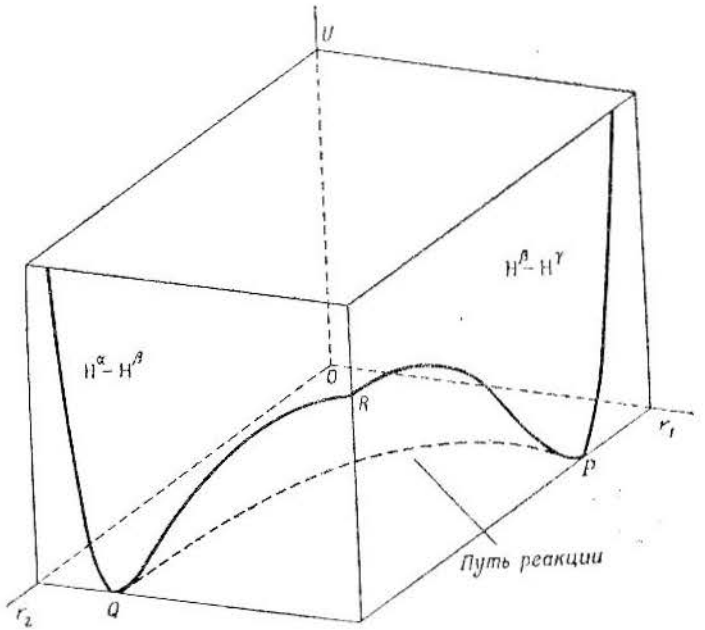


Рис. 13. Изменение потенциальной энергии для линейной трехатомной молекулы типа H — H — H.

некотором определенном расстоянии, и это значение соответствует наиболее стабильной конфигурации молекулы. Функция $A - \alpha$ всегда соответствует отталкиванию, и поэтому в данном интервале энергий молекула нестабильна. Наиболее стабильный комплекс образуется при линейном взаимодействии атома и молекулы водорода; теперь следует рассмотреть, каким образом изменяется энергия такого линейного комплекса. Обозначим расстояние между H^{α} и H^{β} через r_1, а расстояние между H^{β} и H^{γ} — через r_2; так как комплекс линейный, расстояние между H^{α} и H^{γ} равно $r_1 + r_2$. Энергия такой линейной системы атомов может быть представлена в виде трехмерной диаграммы зависимости

энергии от r_1 и r_2. Такая диаграмма схематически показана на рис. 13. В левой части диаграммы расстояние r_2 можно считать достаточно большим по сравнению с величиной двухатомной молекулы $H^{\alpha} - H^{\beta}$. Аналогично в правой части диаграммы, где расположена кривая для молекулы $H^{\beta} - H^{\gamma}$,

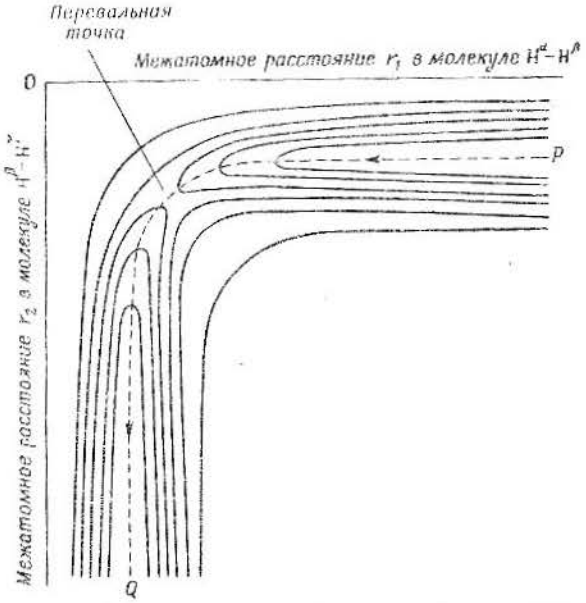


Рис. 14. Двумерная диаграмма, показывающая изменение потенциальной энергии для линейного трехатомного комплекса.

расстояние r_1 также достаточно велико по сравнению с расстоянием, на которое удален H^{α}. Путь реакции может быть представлен перемещением по поверхности потенциальной энергии от точки P к точке Q, а точка R соответствует системе $H^{\alpha} + H^{\beta} + H^{\gamma}$.

Чтобы увидеть, каков будет путь реакции, нужно провести квантовомеханические расчеты для нескольких точек внутри диаграммы. Такие расчеты впервые проведены Эйрингом и Поляньи [2], которые основывались на теоретической трактовке Лондона. Этот расчет показал, что путь

между точками P и Q на диаграмме представляет две ложбины, встречающиеся в середине диаграммы на перевале, или в седловинной точке. Этот результат может быть представлен диаграммой иного типа, показанной на рис. 14, на которой сплошные линии соединяют равные энергетические уровни. Наиболее экономичный путь перехода из точки P в Q проходит по минимальным значениям энергии, что означает для системы перемещение вдоль долины, через перевал вниз, в другую долину.

Путь реакции представлен на рисунке пунктирной линией, и по энергетическим причинам большинство реагирующих систем будет следовать по этому пути. Можно показать, что энергия, соответствующая перевальной точке, является, с одной стороны, максимальной энергией и с другой — минимальной. Энергия минимальна в том смысле, что система с меньшей энергией не может перейти из P к Q, и максимальна потому, что в результате движения системы по наиболее экономически выгодному пути перевальная точка является наивысшей точкой на нем. Высота перевала представляет собой энергию активации системы.

Если реакция не симметрична, т. е. реагируют три различных атома, что не аналогично рассмотренному выше, получается такой же результат, но поверхности потенциальной энергии не совсем симметричны в отношении двух осей.

Следует отметить, что механизм рассмотренного взаимодействия принципиально отличается от механизма, при котором происходит сначала диссоциация молекулы $H^{\beta} - H^{\gamma}$, а потом за ней следует стадия рекомбинации H^{α} и H^{β}. Энергия активации, необходимая для такого процесса, должна быть равна теплоте диссоциации молекулы водорода, которая составляет около 103 *ккал*. Ясно, что при движении по долине система прореагирует, затратив гораздо меньшую энергию, чем если бы механизм взаимодействия включал полную диссоциацию. Физический смысл этого явления заключается в том, что энергия, освобождающаяся при образовании второй связи (связи между H^{β} и H^{γ}), постепенно расходуется системой на разрыв связи между H^{β} и H^{γ}.

Кинетическая теория столкновений

Уравнение (2) содержит два важных параметра — предэкспоненциальный множитель A и энергию активации E. Энергия активации была рассмотрена в предыдущем разделе, а теперь обратимся к теориям, относящимся к предэкспоненциальному множителю. Здесь возникла некоторая трудность, которая была преодолена лишь в 1918 г. Только спустя 29 лет после создания аррениусовой теории энергии активации было дано удовлетворительное объяснение смысла предэкспоненциального множителя. Это было сделано Льюисом [3], который определил предэкспоненциальный множитель как «число столкновений» и рассчитал его величину, использовав кинетическую теорию газов, в которой молекулы рассматриваются как жесткие шары. Такая трактовка по существу справедлива, и все позднейшие теории рассматривают предэкспоненциальный множитель как число столкновений. Однако несомненно, что расчет частоты столкновений на основе моделей жестких шаров слишком груб, и теория Льюиса хорошо согласуется с экспериментом только для атомов или очень простых молекул, поведение которых в действительности почти соответствует модели жестких шаров. Для реакций более сложных молекул необходимо более точное рассмотрение механизма столкновений; такое рассмотрение впервые провел в 1935 г. Эйринг, теория которого более удовлетворительна для интерпретации скоростей химических реакций. Теории Льюиса и Эйринга обсуждаются ниже.

Льюис предположил, что скорость взаимодействия двух одинаковых газообразных молекул равна

$$v = z_{AA}\, e^{-E/RT} \quad молекула/см^3 \cdot сек, \tag{11}$$

где z_{AA} — число столкновений в секунду между молекулами A в одном кубическом сантиметре газа.

Выражение для z можно получить, если обратиться к рис. 15. Пусть молекулы имеют диаметр σ и столкновение происходит, как только расстояние между центрами двух молекул будет соизмеримо с σ. Иными словами, можно представить, что вокруг одной из молекул имеется сфера с *радиусом* σ. При движении молекулы воображаемый шар с радиусом σ проходит некоторый объем, и столкновение происходит, как только центр другой молекулы проходит внутри этого объема. Если молекула движется со средней скоростью $\bar{c}$, то средний объем, который воображаемая сфера проходит в секунду, равен $\pi\sigma^2\bar{c}$. Если этот объем содержит n молекул в каждом кубическом сантиметре, то в каждую секунду молекула подвергается $\pi\sigma^2\bar{c}n$ столкновениям.

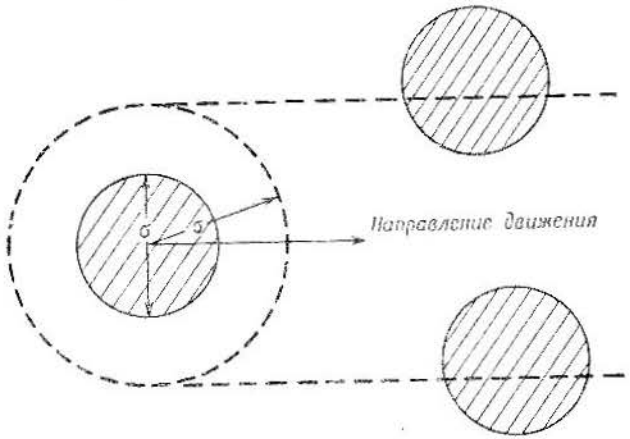


Рис. 15. Столкновение между двумя одинаковыми молекулами.

По кинетической теории столкновений предполагается, что молекулы представляют собой жесткие шары. Молекула, расположенная внизу справа, столкнется с молекулой, расположенной слева; молекула, расположенная вверху справа, с ней не столкнется.

Можно провести более точное рассмотрение, если принять во внимание не средние абсолютные скорости молекул, а относительные. Тогда получают, что каждая молекула подвергается $\sqrt{2}\cdot\pi\sigma^2\bar{c}n$ столкновениям в секунду. Тогда общее число столкновений в одну секунду для всех n молекул, содержащихся в одном кубическом сантиметре газа, равно

$$z_{AA} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\cdot\pi\sigma^2\bar{c}n^2. \tag{12}$$

Множитель $^1/_2$ появился в выражении (12) благодаря тому, что каждое столкновение подсчитано дважды: когда моле-

кула A столкнулась с молекулой A′ и когда молекула A′ столкнулась с молекулой A.

Средняя скорость молекулы по кинетической теории газов равна

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8\kappa T}{\pi m}}, \tag{13}$$

где m — масса каждой молекулы и κ — константа Больцмана (равная R/N). При этом частота столкновений z_{AA} выразится так:

$$z_{AA} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\cdot\pi n^2\sigma^2\sqrt{\frac{8\kappa T}{\pi m}} = \tag{14}$$

$$= 2n^2\sigma^2\sqrt{\frac{\pi\kappa T}{m}}. \tag{15}$$

Соответствующее выражение для частоты столкновений двух неодинаковых молекул A и B с диаметрами σ_A и σ_B, массами m_A и m_B, концентрациями (число молекул в кубическом сантиметре) n_A и n_B будет равно

$$z_{AB} = n_A n_B \sigma_{AB}^2\left[8\pi\kappa T\frac{m_A + m_B}{m_A\cdot m_B}\right]^{1/2}. \tag{16}$$

Здесь σ_{AB} — усредненный диаметр, $(\sigma_A + \sigma_B)/2$, и равен сумме радиусов взаимодействующих молекул. Величина σ_{AB} называется числом перекрестных столкновений. Следует заметить, что в уравнении (16) множитель $^1/_2$ для неодинаковых молекул отсутствует, так как при подсчете каждого столкновения между молекулами типа A и молекулами типа B второе столкновение между ними уже не учитывается.

По Льюису скорость реакции между молекулами A и B с энергией активации E можно определить как произведение уравнений (11) и (16), т. е.

$$v = n_A n_B \sigma_{AB}^2\left[8\pi\kappa T\frac{m_A + m_B}{m_A\cdot m_B}\right]^{1/2} e^{-E/RT}. \tag{17}$$

Это означает, что скорость реакции можно определить как число молекул, имеющих энергию, превышающую среднюю энергию на величину E, и сталкивающихся в одну секунду в единице объема. Если концентрация принимается равной единице, то получается выражение

$$k' = \sigma_{AB}^2\left[8\pi\kappa T\frac{m_A + m_B}{m_A\cdot m_B}\right]^{1/2} e^{-E/RT}, \tag{18}$$

Константа k', равная $v/n_A\cdot n_B$, является константой скорости реакции в молекулярных единицах, т. е. в *см³/молекула·сек*. Умножением правой части уравнения (18) на N, число Авогадро, можно перейти к размерности *см³/моль·сек*:

$$k = N\sigma_{AB}^2\left[8\pi\kappa T\frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right]^{1/2} e^{-E/RT}\ см^3/моль\cdot сек. \tag{19}$$

Сравнивая последнее уравнение с выражением (2), получают, что предэкспоненциальный множитель A равен

$$A = N\sigma_{AB}^2\left[8\pi\kappa T\frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right]^{1/2} см^3/моль\cdot сек. \tag{20}$$

Это выражение (или соответствующее выражение в *л/моль·сек*) называют *числом столкновений* и обычно обозначают буквой Z. Льюис, таким образом, отождествлял предэкспоненциальный множитель с числом столкновений. Аналогичная операция может быть проведена для реакции между двумя одинаковыми молекулами; в этом случае обращаются к уравнению (15), и тогда выражение для предэкспоненциального множителя будет выглядеть следующим образом:

$$A = 2N\sigma^2\sqrt{\frac{\pi\kappa T}{m}}. \tag{21}$$

Таким образом, можно легко подсчитать число столкновений, вычислив диаметры молекул на основании данных по вязкости или каким-либо иным способом. Определив энергию активации E измерением скорости реакции при разных температурах, можно легко проверить теорию Льюиса. Льюис сам произвел проверку теории на реакции водорода с иодом и обратной реакции разложения иодистого водорода

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI.$$

В обоих случаях наблюдается весьма удовлетворительное совпадение теоретических данных с опытными. Однако в случаях реакций более сложных молекул и для жидко-

фазных реакций совпадение теории с опытом не столь удовлетворительно. Расчет показывает, что численное значение Z обычно лежит в пределах $4 \cdot 10^{13} - 4 \cdot 10^{14}$ *см*^{3}/*моль·сек*, причем для молекул меньшего диаметра оно приближается к нижней границе.

Значения предэкспоненциального множителя такого порядка действительно найдены для некоторых реакций: например, для газовых реакций, в которых участвуют относительно простые молекулы, для многих реакций в растворах, в особенности для тех, в которых хотя бы один из реагентов является простой молекулой или ионом. Однако скорости многих реакций, особенно с участием сложных молекул, сильно отличаются от рассчитанных на основе теории столкновений. Например, реакция димеризации циклопентадиена идет в газовой фазе с предэкспоненциальным множителем примерно 10^9 *см*^{3}/*моль·сек*, т. е. значительно меньшим, чем следует из теории столкновений. Очень низкие значения предэкспоненциальных множителей найдены для реакций в растворах. Так, например, для жидкофазной реакции присоединения третичных аминов к иодистым алкилам предэкспоненциальный множитель на пять-восемь порядков ниже рассчитанного значения. Правда, некоторые из этих аномалий можно отнести за счет влияния растворителя, но даже при этом на основе простой кинетической теории столкновений трудно объяснить часто наблюдающиеся очень низкие значения предэкспоненциальных множителей.

К объяснению отклонений от простой теории столкновений можно подойти, предположив следующее: для того чтобы при столкновении произошло взаимодействие, должна иметь место определенная ориентация молекул. В результате этого число эффективных столкновений может быть значительно меньше, чем задается кинетической теорией, и если доля эффективных столкновений равна P, то константу скорости можно записать следующим образом:

$$k = P \cdot Ze^{-E/RT}. \tag{22}$$

Множитель P в этом выражении называют *вероятностью* столкновения, или *стерическим* фактором.

В приложении простой кинетической теории столкновений к кинетическим задачам существует, однако, несколько существенных затруднений. Во-первых, не всегда значения P согласуются с характером реагирующих молекул. Во-вторых, часто встречаются и ненормально *высокие* предэкспоненциальные множители, особенно для реакций, протекающих в растворах, которые нельзя объяснить только на основе определенной ориентации реагентов при столкновениях. И в-третьих, логическая слабость трактовки, данной Льюисом, обнаруживается при рассмотрении обратимых реакций. Рассмотрим, например, реакцию

$$A_2 + B_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2AB.$$

В соответствии с кинетической теорией константа скорости прямой реакции запишется следующим образом:

$$k_1 = P_1 Z_1 e^{-E/RT}, \tag{23}$$

а для обратной реакции —

$$k_{-1} = P_{-1} Z_{-1} e^{-E_{-1}/RT}. \tag{24}$$

Константа равновесия K, равная k_1/k_{-1}, дается выражением

$$K = \frac{P_1 Z_1^{-\Delta U/RT}}{P_{-1} Z_{-1}} e, \tag{25}$$

где ΔU равно $E_1 - E_{-1}$. Термодинамика дает для константы равновесия выражение

$$K = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}, \tag{26}$$

где ΔS и ΔH — изменения энтропии и энтальпии. Сравнивая оба выражения для K, можно видеть, что члены $e^{-\Delta U/RT}$ и $e^{-\Delta H/RT}$ близки по величине; поэтому отношение $P_1 Z_1 / P_{-1} Z_{-1}$ должно быть примерно равно величине $e^{\Delta S/R}$. Если размеры молекул A_2, B_2 и AB сравнимы, то величины Z_1 и Z_{-1} должны быть одинаковы и тогда энтропийный член $e^{\Delta S/R}$ становится равным отношению P_1/P_{-1}. Однако Льюис в смысл множителей P_1 и P_{-1} не вложил ничего, что дало бы возможность отнести их к энтропийному члену. Ясно, что нет прямой корреляции между вероятностными факторами и вероятностью того, что реагирующие молекулы столкнутся определенными группами, но, очевидно, что эти

вероятностные множители следует интерпретировать как энтропийные факторы.

Следующее рассуждение дает некоторую возможность сделать подобную интерпретацию. Константа равновесия реакции может быть выражена следующим образом:

$$K = e^{-\Delta G/RT}, \tag{27}$$

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса в этой реакции. Так как $K = k_1/k_{-1}$, можно записать

$$\ln k_1 - \ln k_{-1} = -\frac{\Delta G}{RT}. \tag{28}$$

По аналогии с представлением Вант-Гоффа уравнение (28) можно разделить на два других*:

$$\ln k_1 = -\frac{\Delta G_1^{\neq}}{RT} + \text{const}, \tag{29}$$

$$\ln k_{-1} = -\frac{\Delta G_{-1}^{\neq}}{RT} + \text{const}. \tag{30}$$

Уравнение (28) действительно можно разбить на уравнения (29) и (30), так как константа скорости реакции в прямом направлении зависит только от увеличения $\Delta G_1^{\neq}$ при переходе из исходного состояния в промежуточное, а после того как промежуточное состояние достигнуто, каких-либо изменений свободной энергии больше не происходит. Такое промежуточное состояние и есть активированное состояние. На рис. 16 представлены соотношения между изменениями свободной энергии. Уравнения (29) и (30) можно записать в следующем виде:

$$k = \nu e^{-\Delta G^{\neq}/RT}, \tag{31}$$

где ν — константа. Учитывая, что $\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$, перепишем уравнение (31) в виде

$$k = \nu e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-\Delta H^{\neq}/RT}. \tag{32}$$

Это и есть современная форма уравнения для константы скорости, данная Вини-Джонсом и Эйрингом [41. Теория

* Согласно Эйрингу, символ $\neq$ употребляется для обозначения активированного комплекса, а также чтобы отметить качественную разницу между реагентами и активированным комплексом (т. е. их энергиями).

абсолютных скоростей реакций дает возможность рассчитать константу ν и показывает, что она примерно равна $\kappa T/h$, где κ — константа Больцмана, а h — константа Планка.

Правильность уравнения (32), как легко увидеть ниже, подтверждается тем, что отношение констант скоростей

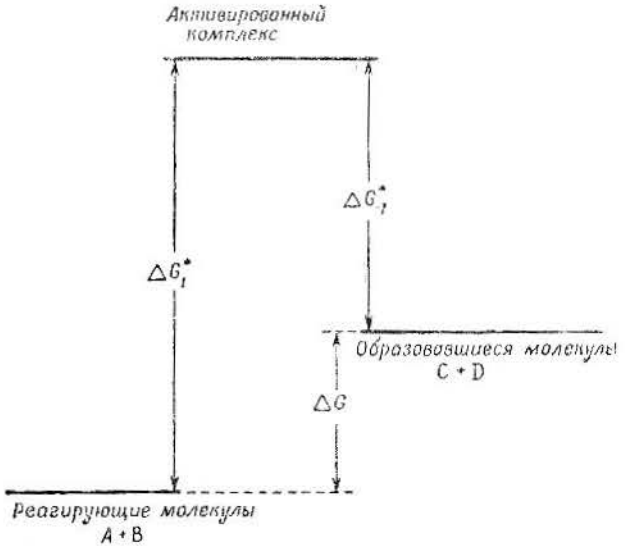


Рис. 16. Изменение свободной энергии системы для реакции, идущей в прямом и обратном направлениях. Эта диаграмма аналогична диаграмме на рис. 10.

прямой и обратной реакций действительно включает энтропийный и энтальпийный члены:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} e^{\left(\Delta S_1^{\neq} - \Delta S_{-1}^{\neq}\right)/R} e^{-\left(\Delta H_1^{\neq} - \Delta H_{-1}^{\neq}\right)/RT} = \tag{33}$$

$$= e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}. \tag{34}$$

Таким образом, полностью удовлетворительным может быть только такой тип уравнения, в который входят энтропия активации или ее эквиваленты.

В связи с неудовлетворительностью простой кинетической теории столкновений (жестких шаров) и тем, что в урав-

нении для скорости реакции должны быть включены энтропийные члены или их эквиваленты, стала понятна необходимость точной формулировки для скорости химического взаимодействия. Это было сделано в 1935 г. Эйрингом и почти одновременно Эвансом и Поляньи.

Предложенная новая теория по-прежнему является теорией столкновений в том смысле, что для осуществления реакции необходимо столкновение молекул, но вместо простой кинетической теории столкновений дана гораздо более сложная трактовка. На основе их теории число столкновений и, следовательно, константу скорости можно подсчитать с гораздо большей точностью, чем на основе кинетической теории. Прежде чем обращаться к трактовке, данной как Эйрингом, так и Эвансом и Поляньи, следует рассмотреть химическое равновесие с точки зрения статистической механики.

Статистическая механика химического равновесия

Константа равновесия химической реакции и скорость реакции — совершенно различные понятия. Возможны, например случаи, когда равновесие какой-либо реакции сдвинуто вправо, хотя реакция идет с очень низкой скоростью. Хорошо известным примером такого типа является реакция между водородом и кислородом в газовой фазе, для которой равновесие направлено в сторону образования воды.

Несмотря на различие между равновесием и скоростью, существует непосредственная связь между теориями скоростей и равновесий. Это происходит по той причине, что при взаимодействии молекулы проходят через активированное состояние и, как это будет видно ниже, концентрация активированного состояния может быть вычислена с хорошим приближением из равновесия с молекулами в нормальном состоянии. На основе обычной теории равновесия можно рассчитать концентрацию активированных молекул, а если известна вероятность распада активированных молекул — и скорость реакции. Поэтому теория скоростей химических реакций разделяется на две части: 1) расчет концентраций активированных молекул и 2) расчет скоростей реакций активированных молекул.

Отдельный том этой серии отведен специально статистической механике, где будут рассмотрены детали теории. Тем не менее следует вкратце обсудить теорию химического равновесия, для того чтобы уяснить себе физический смысл некоторых понятий. Константа равновесия образования активированного комплекса $X^{\neq}$ в соответствии со статистической механикой для реакции

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X^{\neq}$$

может быть описана следующим уравнением:

$$K^{\neq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \left(\frac{[X^{\neq}]}{[A]\,[B]}\right)_{\text{равн}} = \frac{Q_{X^{\neq}}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}. \qquad (35)$$

В этом выражении Q — статистическая сумма состояний молекул A, B и $X^{\neq}$ и E_0 — нулевая энергия образования активированного комплекса. Строго говоря, E_0 является энергией активации реакции при абсолютном нуле, так как при абсолютном нуле и реагенты и активированный комплекс находятся в основном состоянии, и их энергии являются нулевыми.

Статистическая сумма состояний молекулы записывается в виде

$$Q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \qquad (36)$$

где ε_i — нулевая энергия для данного энергетического уровня молекулы, а g_i — число состояний, соответствующих этому уровню; суммирование производится по всем состояниям — электронному, поступательному, вращательному и колебательному. Различные виды энергий практически независимы, и поэтому полная сумма состояний может быть представлена произведением соответствующих сумм по видам энергии

$$Q = q_{\text{эл}}\, q_{\text{пост}}\, q_{\text{вращ}}\, q_{\text{колеб}}. \qquad (37)$$

Сумму состояний для электронной энергии можно рассчитать непосредственно, зная электронные уровни атома или молекулы. Энергетические уровни атомов и молекул в обычных температурных условиях слишком высоки, чтобы внести заметный вклад в сумму состояний. Если наинизшее

σ-состояние есть состояние со статистическим весом g, равным единице, и если это наинизшее состояние принято за нулевое, и все другие уровни лежат достаточно высоко, сумма состояний примерно равна единице. Можно применить грубое правило, позволяющее пренебречь уровнями, энергия возбуждения которых лежит выше $4\kappa T$.

Сумма состояний для поступательного движения молекулы с массой m для каждой степени свободы этого движения записывается так:

$$q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi m\kappa T)^{1/2}}{h}. \tag{38}$$

В этом уравнении κ — константа Больцмана и h — константа Планка. Молекулы в газовой фазе имеют три степени свободы, поэтому функция состояния для поступательного движения должна быть взята в третьей степени. Следует отметить, что вышеприведенное выражение есть сумма состояний в единице объема; в этой форме его и нужно использовать в уравнении равновесия.

Вращательная сумма состояний зависит от геометрии молекулы. Линейная молекула, например двухатомная, имеет две вращательные степени свободы и один момент инерции I. Выражение для вращательной суммы состояний такой молекулы выглядит следующим образом:

$$q_{\text{вращ}}(2) = \frac{8\pi^2 I\kappa T}{\sigma h^2}. \tag{39}$$

В этом уравнении σ — число симметрии, равное двум для симметричных и единице для несимметричных молекул. Нелинейная молекула имеет три вращательные степени свободы и три момента инерции A, B и C. Все три момента инерции могут быть рассчитаны по любым трем осям, находящимся под прямыми углами с пересечением в центре тяжести молекулы; для каждой данной молекулы результат не зависит от выбора осей. Для трехатомной молекулы вращательная сумма состояний имеет вид

$$q_{\text{вращ}}(3) = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (\kappa T)^{3/2}}{\sigma h^3}. \tag{40}$$

Число симметрии в этом уравнении представляет собой число идентичных конфигураций, которые получаются при вращении молекулы.

Общее число степеней свободы молекулы равно $3N$, где N — число атомов в молекуле. Из этого числа три степени свободы относятся к поступательному движению и три — к вращательному движению в случае нелинейной молекулы; оставшиеся $3N - 6$ степеней свободы приписываются колебательной энергии. В случае линейной молекулы существуют только две вращательные степени свободы и, следовательно, $3N - 5$ колебательных степеней свободы. Сумма состояний для каждой колебательной степени свободы описывается уравнением

$$q_{\text{колеб}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/\kappa T}}, \tag{41}$$

где ν — частота колебания. Полная сумма состояний для колебательной энергии будет равна произведению $3N - 5$ или $3N - 6$ сомножителей, каждый из которых представляет собой уравнение типа (41) с соответствующей частотой колебания. Для двухатомных молекул функция состояния содержит один член, тогда как в случае полиатомной молекулы каждый множитель имеет свою характеристическую частоту ν, соответствующую нормальному типу колебаний, к которому относится данная функция.

Величина сумм состояний представляет особый интерес. Чем больше разность энергетических уровней, тем меньше сумма состояний; поэтому наибольшей является сумма, соответствующая поступательной энергии, и наименьшей — электронной.

Так, для молекул нормальной массы поступательная сумма состояний составляет примерно 10^8 на каждую степень свободы; тогда вклад в случае трех поступательных степеней свободы составляет около 10^{24}. Вращательная сумма состояний, соответствующая двум или трем степеням свободы, вносит в общем от 10 до 100 единиц в зависимости от размеров и сложности молекул. С другой стороны, вклад колебательной и электронной энергий при разумных температурах обычно близок к единице. Следует отметить, что с точки зрения расчета последний результат очень существенен, так как детальная оценка электронных и колебательных сумм состояний потребовала бы точного знания электронных энергий и частот колебаний. В большинстве случаев для расчета полной суммы состояний можно ограни-

читься учетом поступательной и вращательной энергий, но при этом необходимо знать массу молекулы и ее момент инерции. Последнее означает, что должны быть известны размер и форма молекулы.

Теория абсолютных скоростей реакций

Теперь рассчитаем скорость химической реакции, воспользовавшись только что рассмотренным методом расчета химического равновесия через суммы состояний. Для того чтобы прошла химическая реакция, необходимо, чтобы реагирующие атомы или молекулы сблизились друг с другом и прошли через свободноэнергетический барьер. Состояние, соответствующее вершине барьера, называется активированным комплексом *, и скорость реакции определяется скоростью перехода комплекса через барьер. Были предложены различные способы расчета скорости реакции в рамках этой концепции. Один из простейших предложен Эйрингом [5], который с успехом применил свой метод к большому числу физических и химических процессов. Независимо от него Эванс и Поляньи [6] примерно в то же время предложили свою схему расчета. В книге используется только метод Эйринга.

Одно из основных требований определения скорости химической реакции по Эйрингу заключается в предположении, что активированный комплекс находится в равновесии с реагентами. Ясно, что если реакция достигла равновесия, активированные комплексы должны находиться в равновесии и с реагентами и с продуктами реакции, и тогда их концентрации могут быть точно вычислены с помощью методов статистической механики, как уже было показано выше. Метод Эйринга дает возможность точно рассчитать скорость химической реакции именно для такого случая, так как он основан на рассмотрении динамического равновесия.

Эйринг ввел предположение, что активированные комплексы находятся в равновесии с реагентами даже тогда,

* В этом смысле часто употребляют термин «переходное состояние», но здесь мы избегаем его применять, так как его связывают с другими промежуточными состояниями. Ранее в этой книге активированный комплекс соответствовал вершине энергетического барьера, но Эйринг показал, что это свободноэнергетический барьер.

когда вся система не находится в равновесии. В пользу этого предположения приводятся следующие аргументы. На рис. 17 схематически представлена диаграмма реагирующей системы. Предположим вначале, что реагенты и

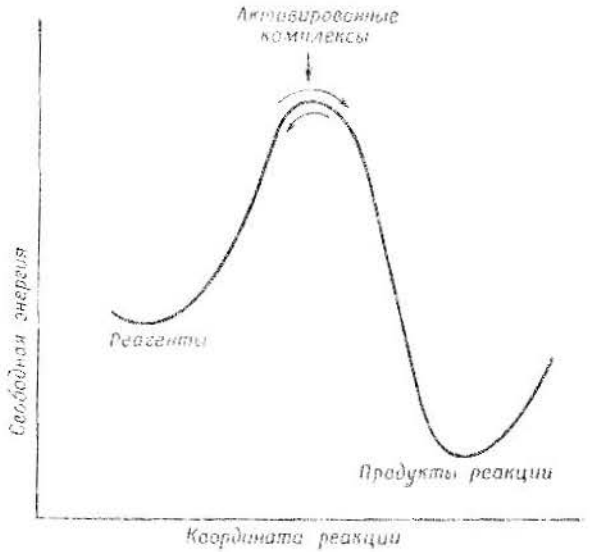


Рис. 17. Свободноэнергетический барьер, который должна преодолеть система, чтобы перейти из исходного в конечное состояние.

продукты реакции находятся в равновесии. При этом считается, что система подчиняется распределению Максвелла даже в том случае, когда некоторая небольшая часть активированных комплексов переходит через свободноэнергетический барьер в прямом или обратном направлениях. Если заинтересоваться происхождением каждого из активированных комплексов, то можно обнаружить, что некоторые из них раньше были реагентами, а другие — продуктами реакции. В равновесии, при равных скоростях реакции в обоих направлениях, будет наблюдаться равное число обоих типов комплексов.

Предположим далее, что продукты реакции тотчас же удаляются из системы. Поток активных комплексов, кото-

рые прежде были продуктами реакции (т. е. поток справа налево на рис. 17), сразу же прекратится. Поток же слева направо сохранится, и предположение Эйринга состоит в том, что скорость потока слева направо не зависит от удаления продуктов реакции. Это предположение кажется весьма очевидным, хотя доказать его довольно сложно. В этом случае потоки в обоих направлениях должны быть совершенно независимы. Ясно, что состояния, в которых активированные комплексы находятся в равновесии с реагентами, обеспечиваются только теми комплексами, которые прежде были реагирующими молекулами.

В пользу концепции равновесия можно привести еще два довода. Во-первых, предположение о равновесии верно, когда реагенты и продукты реакции находятся в равновесии, так как в этом случае все частицы находятся в равновесии. Поэтому несомненно, что эта теория правильно предсказывает скорости равновесных реакций (так как в данном случае серьезные возражения отсутствуют). Если бы теория обнаружила существенные ошибки до момента установления равновесия, то следовало бы ожидать, что константы скоростей изменяются при приближении к равновесию. Такого явления не наблюдается, кроме случаев, когда эти изменения объясняются другими причинами.

Во-вторых, было проведено значительное количество расчетов скоростей реакций с помощью методов, не включающих предположения о равновесии, и результаты всегда показывают хорошее соответствие с теорией Эйринга. В особенности следует упомянуть работу Слейтера [71] по мономолекулярным реакциям и некоторые другие [81] — по бимолекулярным.

Вывод уравнения для скорости реакции

Если в системе существует равновесие, то концентрация активированных комплексов определяется уравнением

$$[X^{\neq}] = [A][B]\frac{Q_{X^{\neq}}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}. \qquad (42)$$

При использовании этого уравнения необходимо точно представлять себе, что́ подразумевается под понятием «активированный комплекс», хотя выражение для скорости реакции, по-видимому, от этого не должно зависеть.

Концентрация комплексов, вычисленная на основании уравнения (42), относится к комплексам, движущимся в обоих направлениях, и равна поэтому удвоенной концентрации комплексов, переходящих слева направо.

Как было указано выше, полные суммы состояний молекул могут быть заменены произведением множителей, соответствующих различным видам энергий. Если, например, молекула A содержит N_A атомов, то она будет иметь $3N_A$ степеней свободы и ее сумма состояний будет равна произведению $3N_A$ сомножителей, из которых три относятся к поступательному движению, три — к вращательному (или два в случае линейной молекулы) и, следовательно, $3N_A$—6— к колебательному движению ($3N_A$ — 5 — для линейной молекулы). Это справедливо и для активированных комплексов, содержащих $(N_A + N_B)$ атомов, и тогда в случае нелинейной молекулы для колебательного движения получают $3(N_A + N_B) - 6$ членов. Один из сомножителей значительно отличается от остальных, так как он соответствует интенсивному колебанию в направлении диссоциации комплекса на продукты. Поэтому при рассмотрении этих колебаний вместо обычного множителя для колебательного движения можно ограничиться его значением, рассчитанным в пределе при ν стремящемся к нулю. Эту величину можно вычислить, разлагая в ряд экспоненциальную функцию и ограничиваясь первым членом ряда:

$$\lim_{\nu \to 0} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/RT}} = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{\kappa T}\right)} = \frac{\kappa T}{h\nu}. \qquad (43)$$

В константу равновесия теперь войдет множитель $\kappa T/h\nu$, а $Q_{X^{\neq}}$ можно заменить функцией $Q_{\neq}$; последнее относится к $3(N_A + N_B)$—7 колебательным степеням свободы или к $3(N_A + N_B)$—6 в случае комплекса линейного типа. Итак, между новыми суммами состояний имеется следующее соотношение:

$$Q_{X^{\neq}} = \frac{\kappa T}{h\nu} Q_{\neq}, \qquad (44)$$

и тогда можно записать выражение для концентрации активированного комплекса следующим образом:

$$[X^{\neq}] = [A][B]\frac{\kappa T}{h\nu}\frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}. \quad (45)$$

Это уравнение обычно приводят в несколько ином виде:

$$\nu[X^{\neq}] = [A][B]\frac{\kappa T}{h}\frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}. \quad (46)$$

Частота ν—это частота колебаний активированного комплекса в направлении той степени свободы, которая соответствует его разложению, поэтому произведение $\nu[X^{\neq}]$ представляет собой скорость реакции*, тогда

$$v = [A][B]\frac{\kappa T}{h}\frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}. \quad (47)$$

Для реакции между соединениями A и B выражение для скорости реакции выглядит так:

$$v = k[A][B]. \quad (48)$$

Последнее означает, что константа скорости реакции выражается как

$$k = \frac{\kappa T}{h}\frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}. \quad (49)$$

Данная выше формулировка относится к бимолекулярным реакциям, в которых активированный комплекс состоит из двух молекул — A и B. Ясно, что скорость реакции будет пропорциональна произведению [A] [B] только в том случае, когда активированный комплекс содержит одну молекулу A и одну молекулу B. В более общем случае комплекс состоит из n молекул, и скорость реакции должна быть пропорциональна произведению n концентраций. Таким образом, молекулярность реакции равна числу реагирующих молекул, входящих в активированный комплекс. Несколько

* Частота ν относится к движению *только поперек* барьера; хотя концентрация $[X^{\neq}]$ относится к комплексам, движущимся в обоих направлениях, $\nu[X^{\neq}]$ относится только к движению слева направо.

ниже будет рассмотрено математическое выражение для описания мономолекулярной реакции.

Множитель $\kappa T/h$ в выражении для скорости реакции играет большую роль в рассматриваемой теории, причем он имеет размерность частоты и его значение при 300° K составляет примерно $6 \cdot 10^{12}$ *сек*$^{-1}$.

Другой вывод уравнения для скорости реакции

Предлагаемый вывод уравнения для скорости реакции несколько отличается от вывода, данного Эйрингом. В оригинальном выводе колебательная сумма состояний, соответствующая координате разложения, заменена суммой для поступательного движения, а не членом $\kappa T/h\nu$. На рис. 18 схематически представлена вершина потенциального барьера, и из рисунка следует, что все комплексы, лежащие в пределах δ, являются активированными комплексами. Выражение для поступательной суммы состояний, соответствующей движению частицы с массой $m_{\neq}$ в одномерном ящике длиной δ, выглядит так:

$$q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi m_{\neq}\kappa T)^{1/2}}{h}\delta. \quad (50)$$

Если уравнение (50) подставить вместо колебательной суммы состояний, соответствующей колебанию вдоль координаты разложения, можно получить следующее выражение для концентрации активированного комплекса:

$$[X^{\neq}] = [A][B]\frac{(2\pi m_{\neq}\kappa T)^{1/2}}{h}\delta\frac{Q_{\neq}}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_0/RT}. \quad (51)$$

Здесь снова рассматриваются комплексы, движущиеся в обоих направлениях. Кинетическая теория дает следующее выражение для средней скорости движения частиц через потенциальный барьер *слева направо*:

$$\bar{v} = \left(\frac{\kappa T}{2\pi m_{\neq}}\right)^{1/2}. \quad (52)$$

Частота, с которой комплексы переходят через барьер слева направо, описывается вышеприведенным уравнением, поделенным на δ, а скорость реакции можно определить,

умножив полученную частоту на концентрацию. В результате можно получить, что

$$v = [A][B] \frac{(2\pi m_{\neq} kT)^{1/2}}{h} \delta \left(\frac{kT}{2\pi m_{\neq}}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\delta} \frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} = \quad (53)$$

$$= [A][B] \frac{kT}{h} \frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}. \quad (54)$$

Как легко видеть, уравнение (54) совершенно идентично уравнению (47).

Рис. 18. Активированный комплекс.

Хотя приведенные выше выводы формально различаются, в действительности они одинаковы. По одному из них переход через барьер рассматривается как очень сильное колебание, по другому — как свободное перемещение. Если частица вначале колеблется, но затем возвращающая ее сила постепенно уменьшается до нуля, то колебания приведут в конце концов к перемещению. Поэтому сумма состояний для очень сильных колебаний должна непрерывно переходить в сумму состояний для поступательного движения. Это легко показать, подставив частоту, соответствующую поступательному движению

$$\nu = \left(\frac{kT}{2\pi m_{\neq}}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta}, \quad (55)$$

в выражение $kT/h\nu$, тогда сразу можно получить уравнение для поступательной суммы состояний, т. е. уравнение (38), которое упоминалось выше.

Таким образом, задача расчета скоростей реакции сведена Эйрингом к вычислению полных сумм нормального и активированного состояний. Но для расчета необходимо иметь определенные данные о природе и строении активированного состояния. В принципе с помощью методов квантовой механики можно определить структуру активированного комплекса, о чем уже говорилось выше, однако эта операция очень трудоемка и неточна. К счастью, в большинстве случаев с достаточной точностью можно определить структуру активированного комплекса, воспользовавшись общими сведениями о структуре реагирующих молекул.

Трансмиссионный коэффициент

Чтобы учесть вероятность того, что не каждый активированный комплекс переходит в продукт реакции, удобно ввести трансмиссионный коэффициент $\varkappa$, и тогда выражение для константы скорости реакции примет вид

$$k = \varkappa \frac{RT}{h} \frac{Q_{\neq}}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_0/RT}. \quad (56)$$

Для подавляющего большинства реакций трансмиссионный коэффициент равен единице; это означает, что каждый активированный комплекс превращается в продукт реакции. Однако существуют два класса реакций, для которых этот коэффициент может быть значительно меньше единицы. К первому классу относятся бимолекулярные реакции рекомбинации атомов в газовой фазе и обратимые реакции распада двухатомных молекул. Когда в газовой фазе сталкиваются два атома, активированный комплекс образуется при каждом столкновении, так как энергия активации отсутст-

вуст. Образовавшаяся молекула, однако, все еще сохраняет энергию исходных атомов и поэтому распадается при первом же колебании; трансмиссионный коэффициент такой реакции равен нулю, исключая, конечно, те случаи, когда энергия может быть отведена путем излучения или путем столкновений с другими молекулами. Второй класс реакций, для которых трансмиссионный коэффициент может быть меньше единицы,— это реакции с изменением электронного состояния. В этих случаях может существовать сложная сеть поверхностей потенциальной энергии, пересекающих одна другую, и в каждой точке пересечения система выбирает свой путь реакции. Активированный комплекс поэтому может превратиться в различные продукты реакции, и скорость образования какого-либо определенного продукта будет определяться величиной соответствующего трансмиссионного коэффициента. В связи с тем, что определенные типы переходов с одной поверхности на другую имеют очень низкие вероятности, будут наблюдаться низкие значения трансмиссионных коэффициентов, соответствующих образованию этих продуктов.

Наблюдаются также кажущиеся трансмиссионные коэффициенты, бóльшие единицы. Это случаи туннельных переходов, когда система проходит не через вершину энергетического барьера, а сквозь него. Такие туннельные переходы наблюдаются в реакциях переноса электронов, но очень редки для обычных химических реакций, включающих разрыв химических связей.

Длина δ

Интересно определить величину δ. Суммы состояний активированного комплекса $Q_{X^{\neq}}$ и $Q_{\neq}$ связаны соотношением

$$Q_{X^{\neq}} = Q_{\neq} \frac{(2\pi m_{\neq} \kappa T)^{1/2}}{h} \cdot \delta. \tag{57}$$

В действительности величина δ является совершенно произвольной, однако следует заметить, что если δ выбрана такой, что

$$\delta = \frac{h}{(2\pi m_{\neq} \kappa T)^{1/2}}, \tag{58}$$

то это означает, что

$$Q_{X^{\neq}} = Q_{\neq}. \tag{59}$$

Итак, реальная величина δ в зависимости от молекулярного веса частицы и температуры должна быть такого порядка значимости, чтобы вышеуказанные суммы состояний были равны. Если молекулярный вес комплекса 100, то при температуре 300° К величина δ, как можно легко подсчитать, должна составлять примерно 10^{-9} *см* или 10^{-1} А.

Уравнение кинетической теории

Покажем теперь, что основное уравнение теории абсолютных скоростей реакций, уравнение (49), можно привести к кинетическому уравнению для случая, когда реагирующие частицы не имеют вращательных или колебательных степеней свободы. На практике такой случай может осуществляться только для реакций между двумя атомами. Как указано выше, такая реакция идет с очень низкими скоростями из-за низких трансмиссионных коэффициентов. Вывод, который дается ниже, показывает, что кинетическая теория столкновений содержит скрытое предположение, что реагирующие молекулы не имеют вращательных или колебательных степеней свободы.

Выражение для константы скорости реакции между двумя бесструктурными частицами имеет вид

$$k = \frac{\kappa T}{h} \frac{[2\pi (m_A + m_B) \kappa T]^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 \kappa T}{h^2} \cdot \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} d_{AB}^2 \Big/ \frac{(2\pi m_A \kappa T)^{3/2}}{h^3} \frac{(2\pi m_B \kappa T)^{3/2}}{h^3} e^{-E_0/RT}. \tag{60}$$

В знаменателе этого выражения оба члена идентичны поступательным суммам состояний для трех степеней свободы при взаимодействии двух молекул A и B с массами m_A и m_B. Первый член числителя — поступательная сумма для активированного комплекса с массой $m_A + m_B$, второй член — вращательная сумма. Момент инерции ротатора I в этом уравнении представляется выражением

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} d_{AB}^2, \tag{61}$$

где d_{AB} — расстояние между массами m_A и m_B в активированном комплексе. Колебательная сумма состояний не должна входить в выражение для активированного состояния, так как двухатомные частицы имеют только одну колебательную степень свободы, и это обстоятельство уже отражено введением множителя $\kappa T/h$. После преобразований из уравнения (60) можно получить выражение

$$k = d_{AB}^2 \left[8\pi\kappa T \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right]^{1/2} e^{-E_0/RT}, \qquad (62)$$

которое идентично полученному ранее уравнению, выведенному на основе кинетической теории столкновений [см. уравнение (17)].

Однако в случае реакции между молекулами, как будет показано ниже, соответствия между этими двумя теориями не наблюдается.

Реакции между молекулами

Рассмотренная выше теория может быть распространена на реакции молекул любой степени сложности; для большого числа случаев расчеты уже сделаны. Сейчас нецелесообразно заниматься сложными выражениями, но необходимо определить пределы изменения величин сомножителей. Такую оценку можно сделать, рассматривая сумму состояний для каждого типа энергий как состоящую из одинаковых членов, по одному для каждой степени свободы. Эта операция имеет смысл для тех численных значений сумм состояний, которые не изменяются заметно с массой молекул или моментами инерции. Как уже отмечалось, сумма состояний для отдельной поступательной степени свободы равна примерно 10^8, в то время как для вращательной ее значения колеблются между 10—100; для колебательной же при обычных температурах она близка к единице.

Обозначая поступательную, колебательную и вращательную степени свободы соответственно через $q_{пост}$, $q_{вращ}$ и $q_{колеб}$, можно записать сумму состояния молекулы как

$$Q = q_{пост}^{t'} \cdot q_{вращ}^{r'} \cdot q_{колеб}^{v'} \qquad (63)$$

Здесь t', r' и v' — числа степеней свободы. В уже рассмотренном случае реакции двух атомов имеется

$$Q_A = q_{пост}^3; \quad Q_B = q_{пост}^3; \quad Q_{\neq} = q_{пост}^3 q_{вращ}^2, \qquad (64)$$

так что константа скорости выразится следующим образом:

$$k = \frac{\kappa T}{h} \cdot \frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} = \qquad (65)$$

$$= \frac{\kappa T}{h} \frac{q_{вращ}^2}{q_{пост}^3} e^{-E_0/RT}. \qquad (66)$$

В более общем случае, если A и B — нелинейные молекулы, состоящие из N_A и N_B атомов, получим

$$Q_A = q_{пост}^3 \cdot q_{вращ}^3 \cdot q_{колеб}^{3N_A-6}, \qquad (67)$$

$$Q_B = q_{пост}^3 \cdot q_{вращ}^3 \cdot q_{колеб}^{3N_B-6}, \qquad (68)$$

$$Q_{\neq} = q_{пост}^3 \cdot q_{вращ}^3 \cdot q_{колеб}^{3(N_A+N_B)-7}. \qquad (69)$$

Активированный комплекс [см. уравнение (69)], как уже отмечено, имеет на одну колебательную степень свободы меньше, чем обычная молекула из $N_A + N_B$ атомов. Теперь можно найти константу скорости

$$k = \frac{\kappa T}{h} \cdot \frac{q_{колеб}^5}{q_{пост}^3 \cdot q_{вращ}^3} \cdot e^{-E_0/RT}. \qquad (70)$$

Эта константа скорости отличается от полученной из кинетической теории на множитель $(q_{колеб}/q_{вращ})^5$; кинетическая теория столкновений, рассматривающая молекулы как твердые шары, ошибается, таким образом, именно на этот множитель. Величина колебательной суммы состояний $q_{колеб}$, как показано выше, обычно порядка единицы, но $q_{вращ}$ может принимать значения от 10 до 100, так что множитель $(q_{колеб}/q_{вращ})^5$ равен 10^5 —10^{10}. Отсюда следует ожидать, что реакции между сложными молекулами протекают много медленнее, чем это следует из теории столкновений, и это действительно подтверждается во многих случаях газофазных реакций. Рассмотренный выше случай относится к реакции двух молекул, из которых каждая имеет три вращатель-

ные степени свободы. Ясно, что для менее сложных реакций расхождение между рассмотренной сейчас теорией и кинетической теорией столкновений будет меньше. Например, для реакции между атомом и двухатомной молекулой, приводящей к образованию нелинейного активированного комплекса, множитель $q_{колеб}/q_{вращ}$ равен 10^{-1}—10^{-2}.

Когда рассчитывают скорости бимолекулярных реакций на основании вышеприведенных уравнений, включающих молекулярные единицы, то результат выражается в *см³/молекул·сек*; для сравнения с экспериментом полученный результат удобно перевести в *см³/моль·сек* или в *л/моль·сек**. Как уже указывалось выше, величина предэкспоненциального множителя, полученная на основе кинетической теории столкновений, составляет 10^{14} *см³/моль·сек*, аналогичное значение получают при использовании уравнений (62) и (66). В случае реакций между атомами и двухатомными молекулами в газовой фазе предэкспоненциальный множитель обычно равен 10^{13}, в то время как для более сложных систем в среднем он составляет 10^{11}—10^{12}. Для реакций между сложными многоатомными молекулами эмпирическое значение предэкспоненциального множителя снижается до 10^{8}—10^{9}. Ниже показано, что расхождение между теорией и экспериментом не превышает одного порядка, т. е. налицо весьма удовлетворительное совпадение.

Температурная зависимость предэкспоненциального множителя

Из вышеприведенной формулировки для константы скорости реакции не следует, что предэкспоненциальный множитель A не зависит от температуры. Это видно уже из уравнения (49), в котором температура входит не только в множитель $\kappa T/h$, но и в сумму состояний реагентов и активированного комплекса. За исключением сумм состояний, относящихся к колебательным движениям (эти суммы в большинстве случаев примерно равны единице), в суммы состояний входит температура в некоторой степени, и

* Обычно для бимолекулярных газовых реакций результаты выражают в *см³/моль·сек*, а для бимолекулярных реакций в растворах — в *л/моль·сек*.

при этом константа скорости реакции с хорошим приближением описывается выражением

$$k = aT^n e^{-E_0/RT}. \qquad (71)$$

Численная величина n зависит от вида сумм состояний; по теории столкновений [см. выше уравнение (64)] n принимает

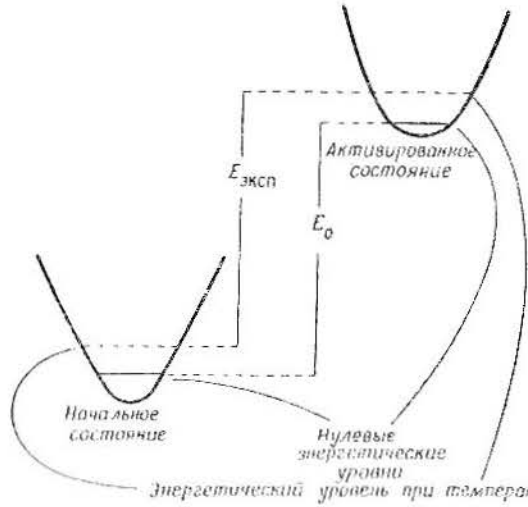


Рис. 19. Представление экспериментальной энергии активации $E_{эксп}$ в виде разности между энергиями молекулы в исходном и активированном состояниях.

E_0 — энергия активации при абсолютном нуле; она равна разности между нулевыми энергетическими уровнями.

значение $^1/_2$. Известный экспериментальный факт, что существует линейная зависимость логарифма k от обратной температуры, наблюдается только потому, что экспоненциальная часть зависит от температуры гораздо сильнее, чем предэкспоненциальная. Таким образом, обращаясь к вышеприведенному уравнению, следует сказать, что кажущаяся энергия активации, определяемая экспериментально, сама показывает температурную зависимость.

Экспериментальное значение энергии активации $E_{эксп}$ описывается уравнением

$$\frac{d \ln k}{dT} = - \frac{E_{эксп}}{RT^2}. \quad (72)$$

Следовательно, она определяется как тангенс угла наклона логарифма константы скорости от обратной температуры. Если продифференцировать логарифмическую форму уравнения (71), то можно получить

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{n}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 + nRT}{RT^2}. \quad (73)$$

Совместное решение уравнений (72) и (73) приводит к выражению

$$E_{эксп} = E_0 + nRT, \quad (74)$$

т. е. экспериментальная энергия активации при любой температуре отличается, таким образом, от энергии активации при абсолютном нуле на величину nRT; если n равно единице, то этот член при обычных температурах равен примерно 0,6 *ккал*. При абсолютном нуле энергия активации представляет собой разность нулевых уровней начального и активированного состояний, тогда как при других температурах это разность между средней энергией реагентов и активированного комплекса. Эти соотношения изображены на рис. 19. При очень больших n или малых E_0 трудно определить температурную зависимость энергии активации. Кроме некоторых случаев тримолекулярных реакций, для газофазных реакций этого не было сделано, но для некоторых реакций в растворах температурная зависимость E определена.

Термодинамическая формулировка скоростей реакции

В некоторых случаях удобно формулировать константу скорости реакции в термодинамических понятиях вместо сумм состояний. В особенности это относится к реакциям в растворах, так как в жидкой фазе численные значения сумм состояний оценить очень трудно. Термодинамическое описание скорости химической реакции, основанное на существовании равновесия между исходными реагентами и активированными комплексами, может быть так же хорошо представлено в термодинамических функциях, как и в сум-

мах состояний. Константа равновесия для такого процесса описывается выражением

$$K^{\neq} = \left(\frac{[X^{\neq}]}{[A][B]}\right)_{равн} = \frac{Q_{\neq}}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_0/RT}. \quad (75)$$

Строго говоря, нужно заметить, что вместо суммы состояний $Q_{\neq}$ активированного комплекса в уравнении (75) следует подставить $Q_{X^{\neq}}$. Поэтому полученная $K_{\neq}$ — это несколько особая константа равновесия, хотя, если определить δ в соответствии с уравнением (58), обе функции совпадают, и $K^{\neq}$ будет представлять собой истинную константу равновесия между реагентами и активированными комплексами.

Совместное решение уравнений (75) и (49) дает

$$k = \frac{\kappa T}{h} K^{\neq}, \quad (76)$$

и, если выразить $K^{\neq}$ через изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G^{\neq}$, при переходе из исходного в активированное состояние получаем, что

$$k = \frac{\kappa T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT}. \quad (77)$$

Если выразить свободную энергию активации $\Delta G^{\neq}$ через энтропию и теплоту активации $\Delta S^{\neq}$ и $\Delta H^{\neq}$, то

$$k = \frac{\kappa T}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-\Delta H^{\neq}/RT}. \quad (78)$$

Это уравнение впервые получено Вини-Джонсом и Эйрингом [41] в 1936 г. Если k выражено в *л/моль·сек*, стандартным состоянием для свободной энергии и энтропии активации будет 1 *моль/л*.

Удобно представить уравнение (78) в форме, включающей экспериментальную энергию активации $E_{эксп}$ вместо теплоты активации $\Delta H^{\neq}$. Это можно сделать следующим образом. Пусть изменение концентрационной равновесной константы K_c с температурой связано с изменением энергии $\Delta E^{\neq}$ уравнением

$$\frac{d \ln K_c^{\neq}}{dT} = \frac{\Delta E^{\neq}}{RT^2}. \quad (79)$$

Здесь $\Delta E^{\neq}$ — повышение энергии при переходе от исходного состояния в активированное. Сначала логарифмируя уравнение (78), а потом дифференцируя его, получаем

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^{\neq}}{dT}, \tag{80}$$

что совместно с уравнением (79) дает

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta E^{\neq}}{RT^2} = \frac{RT + \Delta E^{\neq}}{RT^2}. \tag{81}$$

Сравнивая последнее выражение с уравнением (72), можно получить, что

$$E_{\text{эксп}} = RT + \Delta E^{\neq}. \tag{82}$$

Однако в последнее уравнение следует ввести $\Delta H^{\neq}$ вместо $\Delta E^{\neq}$. Но $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta E^{\neq}$ связаны выражением

$$\Delta H^{\neq} = \Delta E^{\neq} + P \Delta V^{\neq}, \tag{83}$$

где $\Delta V^{\neq}$ — изменение объема при переходе от исходного в активированное состояние. Подстановка уравнения (83) в уравнение (82) дает

$$E_{\text{эксп}} = \Delta H^{\neq} - P \Delta V^{\neq} + RT. \tag{84}$$

Для мономолекулярных реакций, где не происходит изменения числа молекул при образовании активированной молекулы, $\Delta V^{\neq}$ равно нулю. $\Delta V^{\neq}$ также равно нулю в случае реакций в растворах. Но тогда

$$E_{\text{эксп}} = \Delta H^{\neq} + RT, \tag{85}$$

и константа скорости выразится следующим образом:

$$k = \frac{\kappa T}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-(E_{\text{эксп}} - RT)/RT} \tag{86}$$

или

$$k = e \frac{\kappa T}{h} \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-E_{\text{эксп}}/RT}. \tag{87}$$

Для всех газофазных реакций сохраняется соотношение

$$P \Delta V^{\neq} = \Delta n^{\neq} RT, \tag{88}$$

где $\Delta n^{\neq}$ — изменение числа молекул при образовании активированного комплекса из реагентов (в случае, например, бимолекулярной реакции из двух молекул образуется одна, и Δn, равно —1); тогда экспериментальная энергия активации связана с теплотой реакции соотношением

$$E_{\text{эксп}} = \Delta H^{\neq} + 2RT. \tag{89}$$

Отсюда следует выражение для константы скорости

$$k = e^2 \frac{\kappa T}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-E_{\text{эксп}}/RT}. \tag{90}$$

Сравнивая термодинамическую формулировку скорости реакции с формулировкой, данной теорией столкновений, следует отметить, что энтропия активации при выражении константы скорости в *л/моль·сек* должна быть около —12 э. ед. Если, с другой стороны, стандартное состояние выбрано в 1 *моль/см*^{3}, то константа скорости при этом измеряется в *см*^{3}*/моль·сек*, и энтропия активации должна быть примерно равной нулю.

Кинетический изотопный эффект [9]

Значительная информация о механизмах реакций может быть получена при изучении влияния на скорость превращений замещения некоторых атомов на их изотопы. Наиболее заметен кинетический изотопный эффект при замещении атомов водорода дейтерием или тритием, так как при таком замещении обнаруживается сильное относительное изменение массы атома. Наибольший изотопный эффект наблюдается при вступлении в реакцию связи, принадлежащей меченому атому.

К сожалению, точная теория изотопных эффектов очень сложна, и приложение ее к отдельным примерам трудоемко. Это происходит потому, что изотопное замещение приводит к нескольким относительно небольшим эффектам, которые необходимо детально рассмотреть, чтобы понять суть эффекта в целом. Точная теория изотопных эффектов была разработана Бигеляйзеном [10], но ее обсуждение выходит за рамки этой книги. Здесь можно ограничиться лишь простым качественным рассмотрением проблемы. Особое внимание уделяется направлениям наблюдаемых эффектов и условиям, в которых эти эффекты значительны.

При замещении атомов в молекуле на изотопы не происходит изменений в поверхности потенциальной энергии этой молекулы, также отсутствуют изменения в поверхности потенциальной энергии реакций, в которые может вступать данная молекула. Причина изменения скорости химической реакции состоит в том, что меняются средние колебательные энергии молекул и активированного комплекса. Это легко видеть из рис. 20, который относится к молекуле водорода и показывает разницу между частицами H_2, HD и D_2. Для всех трех частиц наблюдается одна и та же кривая, но нулевые уровни заметно различаются; их значения, считая от минимума на кривой, равны 6,18; 5,36 и 4,39 *ккал* соответственно. При сравнительно низких температурах молекулы находятся в пределах их нулевых уровней. Из этого следует, что молекула H_2 для диссоциации требует меньше энергии (103,22 *ккал*), чем молекула D_2, на диссоциацию которой требуется 105,02 *ккал*. Таким образом, если не имеется каких-либо других влияний, реакция с участием H_2 пойдет быстрее, чем реакция с участием HD или D_2.

Совершенно аналогичная картина наблюдается и для более сложных молекул. Предположим, например, что идет реакция с участием молекулы, содержащей C—H-связь. Такая молекула подвергается колебаниям сложного типа, их будет $3N$—6 видов, а колебательных частот — $3N$—6; здесь N — число атомов в молекуле. Можно с хорошим приближением приписать некоторые из этих частот отдельным связям; так, многие молекулы, содержащие C — H-связь, имеют колебательные частоты в области 2900—3000 $см^{-1}$. Замещение атома H на атом D смещает эти колебания в область 2000 и 2100 $см^{-1}$. Отношение этих двух частот примерно равно корню квадратному из масс H и D, и этот факт говорит в пользу предположения, что именно эти частоты можно приписать связям C — H.

Таким образом, случай реакции молекулы, содержащей C — H-или C — D-связи, аналогичен реакциям H_2, HD и D_2. Нулевая колебательная энергия C — H-связи на 1,2 *ккал* выше энергии связи C — D. Средняя колебательная энергия молекулы, содержащей C — H-связи, будет в результате этого выше примерно на ту же величину, что и соответствующая энергия молекулы, в которой атом H замещен атомом D. Поэтому, если реагируют две молекулы и при этом

в активированном комплексе полностью разрываются C — H- или C — D-связи, то энергия активации такой реакции для вещества, содержащего атомы D вместо атомов H, будет значительно выше и также выше будет скорость реакции легкой молекулы.

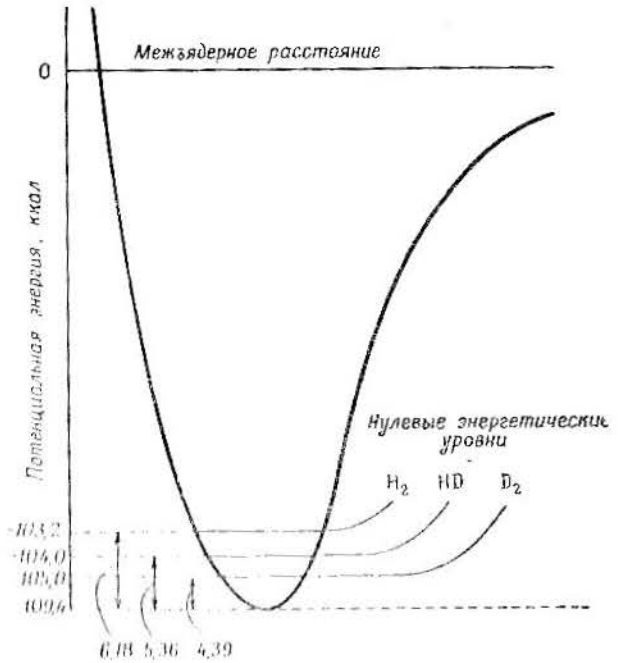


Рис. 20. Кривая потенциальной энергии для изотопных молекул водорода H_2, HD, D_2 (нарисована не в масштабе), показывающая их нулевые энергетические уровни.

Более сложный случай наблюдается, если в активированном состоянии связи, содержащие атомы H и D разрываются не полностью. На рис. 21 представлены энергетические соотношения для исходного и активированного состояний. Параболическая кривая, соответствующая исходному состоянию, представляет собой кривую потенциальной энергии для какого-то одного определенного колебания

C — H- или C — D-связи. Нулевой уровень для связи C — H находится выше нулевого уровня для C — D-связи. Верхняя параболическая кривая соответствует колебанию

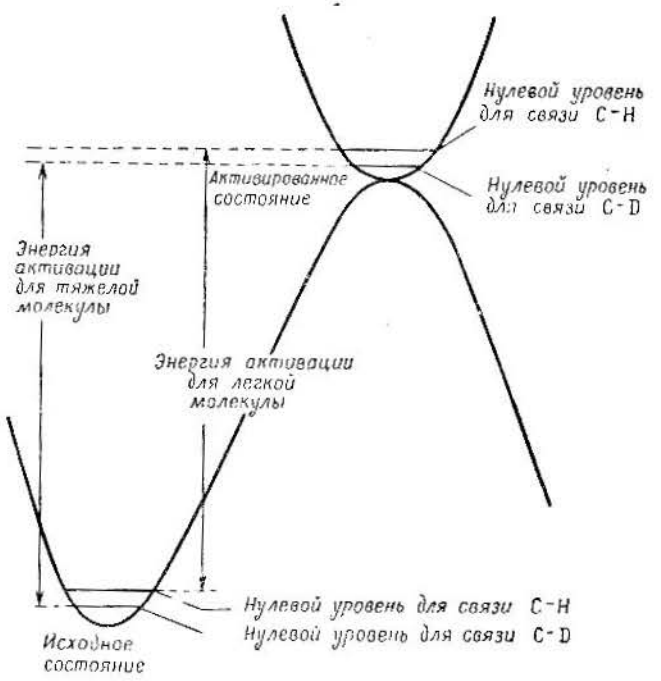


Рис. 21. Диаграмма потенциальной энергии для молекулы, содержащей связи C — H или C — D.

Здесь изображен случай, когда реакция не затрагивает связей C—H или C—D; изотопный эффект очень мал.

в активированном состоянии. Если в активированном состоянии C — H- или C — D-связь полностью разрывается, то нулевой уровень для легкого и тяжелого комплексов должен быть одинаков; кинетический изотопный эффект для данного случая уже рассмотрен. Если же C — H- или C — D-связь в активированном комплексе остается нетронутой, то разность нулевых уровней в активированном комплексе будет та же, что и в исходном состоянии; энергия активации сохранится для обоих соединений, и изотопного

эффекта практически не обнаруживается. Промежуточным является случай, в котором C — H- или C — D-связь ослабляется; при этом изотопный эффект будет меньше, чем для случая с полным разрывом связи.

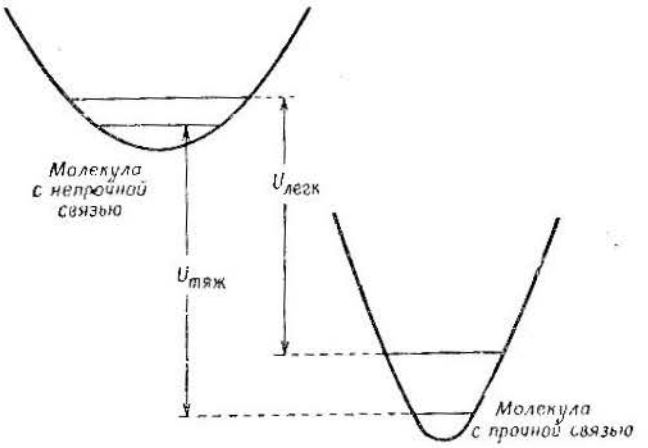


Рис. 22. Изотопный эффект замещения в случае химического равновесия.

Разность между нулевыми энергетическими уровнями для молекул с более прочной связью больше; таким образом, $U_{тяж}$ больше, чем $U_{легк}$. Тяжелой молекуле при равновесии выгоднее сохранить более прочную связь, следовательно, легкая молекула образует менее прочную связь быстрее.

Возможно, что связи, содержащие атомы водорода в активированном состоянии, упрочняются. Это может происходить в реакциях с переносом атомов водорода. Так, если активированный комплекс включает структуру $>C=O...H...O<$, то атом водорода в комплексе может быть связан прочнее, чем в исходном состоянии, состоящем из $>C=O$ и $H-O-$. Замещение водорода дейтерием в этом случае приведет к заметному понижению энергии в активированном состоянии, и поэтому для тяжелой молекулы энергия активации будет ниже. Это так называемый

отрицательный (обратный) изотопный эффект: тяжелая молекула реагирует быстрее легкой.

Изотопное замещение может влиять и на химическое равновесие. Направление сдвига будет зависеть от того, выше ли разница между нулевыми энергиями тяжелой и легкой молекул для реагентов или продуктов реакции. Легко показать, что *замещение тяжелым атомом всегда приводит к образованию более прочной связи*. Это схематически представлено на рис. 22. Влияние изотопного состава на равновесие является очень важным вопросом, так как на скорость реакции, протекающей более чем в одну стадию, всегда оказывает влияние положение равновесия, потому что при этом на первое место выдвигается самая медленная стадия.

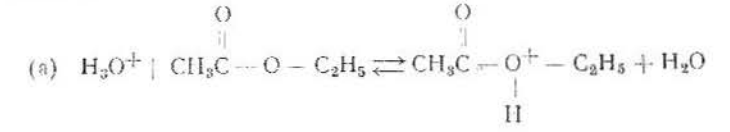
Все вышесказанное можно обобщить следующим образом. Более сильный изотопный эффект обнаружится в той реакции, в которой определяющей скорость реакции стадией является разрыв связи с меченым атомом или ее заметное ослабление. В этом случае всегда наблюдаются бо́льшие скорости для легких молекул. Если в активированном состоянии эта связь упрочняется, изотопный эффект будет обратным, т. е. тяжелая молекула будет реагировать быстрее легкой. Реакция, протекающая в несколько стадий, также может показать изотопный эффект, если имеется некоторая предравновесная стадия, в которой как-то изменяется связь, принадлежащая меченому атому. Предпочтение может быть отдано и легкой и тяжелой молекулам; в соответствии с этим идет упрочнение или ослабление рассматриваемой связи в ходе реакции. Если связь с меченым атомом изменяется после прохождения самой медленной стадии реакции, то никакого кинетического изотопного эффекта наблюдаться не будет.

Точное рассмотрение изотопных эффектов обязательно включает рассмотрение колебаний исходного и активированного состояний, что в свою очередь требует точного знания поверхности потенциальной энергии. Правильное решение для такого случая было дано только для нескольких простых газофазных реакций. Если, однако, кинетические изотопные эффекты велики, то можно извлечь пользу уже из одних только качественных заключений без проведения детального анализа. Такого типа исследования имели огромное значение при получении сведений о механизмах реакций.

Ниже вкратце разбираются три примера. Был найден большой изотопный эффект для реакции окисления бензальдегида в растворе [11]; оказалось, что C_6H_5CHO окисляется в семь раз быстрее, чем C_6H_5CDO. Это означает, что в момент образования активированного комплекса происходит медленная реакция, в которой связи C — H и C — D разрываются полностью или частично. Этот разрыв может произойти и в стадии, предшествующей равновесию, но в рассматриваемом случае это маловероятно.

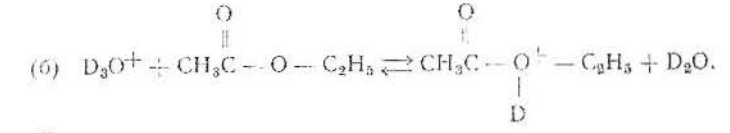
В гл. 2 части II обсуждается механизм нитрования ароматических соединений. При замещении водорода на дейтерий не обнаружено изотопного эффекта; например, C_6D_6 нитруется с той же скоростью, что и C_6H_6. Этот результат определенно указывает на то, что связь C — H или C — D едва затрагивается — и не разрывается совсем — при образовании активированного комплекса, соответствующего самой медленной стадии реакции. Разрыв связей C — H или C—D происходит быстро в стадии, следующей за образованием активированного состояния.

Последний пример относится к реакции гидролиза алифатических эфиров, катализируемой ионами водорода. Найдено, что эта реакция протекает быстрее в тяжелой воде (D_2O), чем в обычной. Существует лишь один правдоподобный путь объяснения такого обратного эффекта, а именно: в стадии, предшествующей равновесной, происходит перенос H^+ или D^+ от H_3O^+ или D_3O^+ к эфиру; так, для этилацетата эта стадия может быть записана следующим образом:



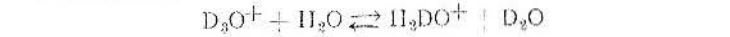
(а) $H_3O^+ + CH_3C(=O)-O-C_2H_5 \rightleftarrows CH_3C(=O^+H)-C_2H_5 + H_2O$

или



(б) $D_3O^+ + CH_3C(=O)-O-C_2H_5 \rightleftarrows CH_3C(=O^+D)-C_2H_5 + D_2O.$

Равновесие



$$D_3O^+ + H_2O \rightleftarrows H_2DO^+ + D_2O$$

сдвинуто вправо, а это означает, что D_3O^+ отдает ион D^+ быстрее, чем H_2DO^+ (или H_3O^+) отдает ион H^+. Таким образом, связь O — D в D_3O^+ оказывается менее прочной по сравнению с такой же связью в D_2O, чем связь O — H в H_3O^+ в отношении этой связи в H_2O. Следовательно, общее положение относительно того, что тяжелый атом образует более прочную связь, позволяет сделать вывод о том, что равновесие (б) сместится вправо больше, чем равновесие (а). Отсюда следует, что реакция с D_3O^+ пройдет быстрее, чем с H_3O^+.

ЗАДАЧИ

1. Скорость реакции при 30° вдвое выше, чем при 20°. Вычислите энергию активации.

2. Скорость реакции при 300° вдвое выше, чем при 290°. Вычислите энергию активации.

3. Реакция прошла на 30% при 25° за 30 *мин*, а при 40° за 5 *мин*. Оцените ее энергию активации.

4. Энергия активации некоторой реакции равна 20 *ккал/моль*. Рассчитайте отношения констант скоростей реакции при а) 20 и 30° и б) 40 и 50°.

5. Для реакции между *м*-бензилизоцианатом и *н*-бутиловым спиртом получены следующие константы скоростей реакций второго порядка:

Температура, °C	Константа скорости, *л/моль·сек*
0,0	$4{,}04\times10^{-5}$
7,0	$7{,}72\times10^{-5}$
15,0	$1{,}29\times10^{-4}$
25,0	$2{,}50\times10^{-4}$

Используя метод наименьших квадратов (приложение 1, стр. 341), вычислите энергию активации, предэкспоненциальный множитель и энтропию активации [используйте уравнение (87)].

6. Для реакций термического разложения этана получены следующие константы скоростей реакций первого порядка:

Температура, °C	Константа скорости $\times 10^{-5}$, *сек*$^{-1}$
550	2,5
560	4,7
570	8,2
580	12,3
590	23,1
600	35,3
610	57,6
620	92,4
630	141,5

Постройте график зависимости $\lg k$ от $1/T$ и проведите прямую как можно точнее. Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

7. Две реакции одинакового порядка имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на 10 *ккал/моль*. Рассчитайте отношения их констант скоростей при 300°.

8. Две реакции одинакового порядка имеют равные энергии активации, но их энтропии активации различаются на 10 энтропийных единиц. Рассчитайте отношения их констант скоростей при 300°.

9. Предэкспоненциальные множители для двух мономолекулярных газофазных реакций равны $2{,}5 \times 10^{13}$ и $1{,}0 \times 10^{17}$ *сек*$^{-1}$ при 200°. Рассчитайте в каждом конкретном случае энтропию активации, воспользовавшись уравнением (87).

10. Две бимолекулярные газофазные реакции, протекающие при 300°, имеют предэкспоненциальные множители $3{,}2 \times 10^{10}$ и $5{,}7 \times 10^{7}$ *см*^{3}*/моль·сек*. Рассчитайте по уравнению (90) в каждом конкретном случае энтропию активации.

Переведите каждую из констант в *л/моль·сек* и снова для каждого случая рассчитайте энтропию активации. Объясните, почему энтропия активации зависит от единиц измерения констант скоростей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boato G., Careri G., Cimoni A., Molinari E., Volpi G. C., J. Chem. Phys., **24**, 783 (1956).
2. Eyring H., Polanyi M., Z. physik. Chem., **B12**, 279 (1931); Eyring H., J. Am. Chem. Soc., **53**, 2537 (1931); Chem. Revs., **10**, 103 (1932).
3. Lewis W. C. McC., J. Chem. Soc., **113**, 471 (1918).
4. Wynne-Jones W. F. K., Eyring H., J. Chem. Phys., **3**, 492 (1935).
5. Eyring H., J. Chem. Phys., **3**, 107 (1935). См. также Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
6. Evans M. G., Polanyi M., Trans. Faraday Soc., **31**, 875 (1935); **33**, 448 (1937); Polanyi M., J. Chem. Soc., **1937**, 629.
7. Slater N. B., Proc. Roy. Soc., **A194**, 112 (1948); **A218**, 224 (1953); Phil. Trans., **246**, 57 (1953).
8. Kramer H. A., Physica, **7**, 284 (1938); Zwolinski B. J., Eyring H., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2702 (1947); Hulburt H. M., Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., **17**, 964 (1949); Prigogine I., Mahieu M., Physica, **16**, 51 (1950); Takayanagi K., Progr. theor. Phys., Osaka, **6**, 486 (1951).
9. Меландер Л., Изотопные эффекты в скоростях реакций, М., Изд. «Мир», 1964.
10. Bigeleisen J. W., J. Chem. Phys., **17**, 675 (1949).
11. Wiberg K. B., Stewart R., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1786 (1955).

ГЛАВА 3

Элементарные газофазные реакции

В предыдущей главе элементарные реакции были определены как такие, в которых превращение реагентов в конечные продукты совершается в одну стадию через единственный активированный комплекс. Как уже было показано, к элементарным реакциям можно отнести реакцию взаимодействия водорода и иода, протекающую с образованием иодистого водорода. Реакции, осуществляющиеся через несколько элементарных стадий, как, например, реакция разложения этана, являются сложными. Следующая глава целиком посвящена сложным реакциям, а в этой рассматриваются элементарные реакции и те процессы, которые являются отдельными стадиями сложных реакций.

Решение вопроса относительно того, считать ли какую-либо реакцию сложной или простой, представляет известную трудность, и в прошлом в этом отношении было допущено много ошибок. Если скорость реакции изменяется с изменением концентрации реагентов в соответствии с законами простых реакций первого или второго порядка, напрашивается вывод, что рассматриваемая реакция является элементарной, мономолекулярной или бимолекулярной. В действительности это может наблюдаться, но существует множество примеров, указывающих на нецелесообразность поспешных заключений без дополнительной аргументации. Как видно из следующей главы, некоторые реакции, такие, как термическое разложение многих органических соединений, подчиняются простым кинетическим законам в ограниченных пределах температур и давлений. Но в широком интервале температур и давлений порядки этих реакций меняются, что позволяет сделать вывод о существовании определенных осложнений.

Многие реакции, подчиняющиеся простым кинетическим законам, некоторое время относили к классу элементарных, но при детальном исследовании они оказывались сложными.

Прямым указанием на сложность процесса явилось обнаружение в ходе реакции таких промежуточных соединений, как атомы и свободные радикалы. С помощью специальных методов (масс-спектрометрии и ультрафиолетовой спектроскопии, которые будут рассмотрены в следующей главе) на многих примерах была доказана общность этого открытия.

Если кинетика исследуемого процесса проста и все тесты отвергают существование реакций промежуточных частиц, можно сделать вывод о том, что эта реакция действительно является элементарной. Далее следует установить, что молекулярность реакции соответствует ее порядку, и тогда для этой элементарной реакции можно определить величины предэкспоненциального множителя и энергии активации.

В этой главе рассматриваются реакции, считающиеся элементарными вплоть до настоящего времени. Наиболее известными из реакций такого типа являются реакция между водородом и иодом, обратная реакция разложения иодистого водорода, аналогичные реакции, но с дейтерием вместо водорода и реакции димеризации бутадиена и циклопентадиена. Существует также несколько элементарных тримолекулярных реакций, в которых участвует окись азота; они протекают так, как если бы происходило простое тройное столкновение, хотя на самом деле процесс, вероятно, осуществляется в две стадии. Мономолекулярные реакции теперь выделяют в особую проблему, которая рассматривается ниже; строго говоря, их нельзя отнести к элементарным, так как процесс накопления энергии и собственно реакция осуществляются в различных стадиях, но их удобнее обсудить здесь, чем с более сложными реакциями, идущими с участием атомов и свободных радикалов.

Здесь, кроме того, приводятся некоторые элементарные реакции, относящиеся к отдельным стадиям более сложных реакций, механизмы которых будут разобраны в следующей главе.

Бимолекулярные реакции

Реакция между водородом и иодом

Водород и иод взаимодействуют в газовой фазе с образованием иодистого водорода в соответствии со стехиометрическим уравнением

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI.$$

Реакция не доходит до конца, причем скорость обратной реакции и константа равновесия ее могут быть легко измерены. Такое исследование было проведено Боденштейном [1], который определил скорости прямой и обратной реакций и константу равновесия в интервале температур 283—508°. Эта работа была первым исчерпывающим исследованием кинетики газофазной реакции.

Опыты Боденштейна осуществлялись следующим образом. В ампулы запаивалось определенное количество иода и водорода; ампулы погружались в паровую баню и выдерживались при постоянной температуре разное время и затем быстро охлаждались. Охлаждение быстро снижало скорость реакции; после этого анализировалось содержание H_2, I_2, HI в ампуле.

Если обозначить концентрацию водорода и иода через a и b соответственно, концентрацию иодистого водорода в момент времени t — через x, то концентрации водорода и иода в этот же момент будут $a - x/2$ и $b - x/2$ соответственно.

Выражение для скорости реакции запишется в следующем виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right) - k_{-1}x^2, \qquad (1)$$

где k_1 и k_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакций. Так как константа равновесия K равна k_{-1}/k_1, то скорость реакции выражается как

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right) - Kk_1x^2. \qquad (2)$$

Интегрируя уравнение (2), можно получить

$$k_1 = \frac{2}{mt}\left[\ln\left(\frac{\dfrac{a+b-m}{1-4K} - x}{\dfrac{a+b+m}{1-4K} - x}\right) + \ln\frac{a+b-m}{a+b+m}\right], \qquad (3)$$

где

$$m = \sqrt{[(a+b)^2 - 4ab(1-4K)]}. \qquad (4)$$

Можно рассчитать константу k_1, если определить значения x для разных моментов времени, так как значения a, b и K известны. Эксперименты при различных начальных давлениях дали возможность установить, что k_1 при этом сохраняет постоянное значение.

Боденштейн определил также константы скоростей реакций при различных температурах и получил хорошую прямолинейную зависимость логарифма константы от обратной абсолютной температуры. По наклону этой прямой он рассчитал энергию активации, которая оказалась равной 40,0 *ккал/моль*, и предэкспоненциальный множитель, равный 2×10^{11} *л/моль·сек* или $2\cdot10^{14}$ *см³/моль·сек*. Таким образом, аналитическое выражение для константы скорости можно записать как

$$k = 2\cdot10^{14}\, e^{-40\,000/RT}\ см^3/моль\cdot сек.$$

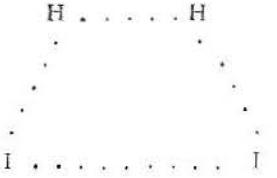
Позднее несколькими исследователями были проверены данные, полученные Боденштейном. В основном это было сделано для того, чтобы установить, действительно ли реакция иода с водородом является гомогенной или она протекает на стенке реакционного сосуда. В большей части работ изучалась обратная реакция. Было показано, что при выбранных Боденштейном условиях обратная реакция действительно гомогенна, и, так как катализаторы одинаково влияют на скорость процесса в обоих направлениях, было сделано заключение, что реакция иода с водородом также происходит в газовой фазе, и стенка реакционного сосуда не принимает участия в реакции в сколько-нибудь заметной степени.

Реакция иода с водородом интересна еще и в том отношении, что она достаточно проста для применения к ней теоретических расчетов скоростей реакций. Как указывалось в предыдущей главе, Льюис рассмотрел эту систему с точки зрения простой кинетической теории столкновений. Приняв, что диаметр столкновения d_{AB} равен $2\cdot10^{-8}$ *см* и экспериментальная энергия активации составляет 40 *ккал/моль*, он получил константу скорости при 700° К, равную $14\cdot10^{-2}$ *л/моль·сек*, в то время как экспериментальное значение равно $6{,}4\cdot10^{-2}$ *л/моль·сек*.

Полученное по такой приближенной теории совпадение можно считать достаточно хорошим, так как расчетная величина предэкспоненциального множителя отличается от экспериментальной всего вдвое (расчетная величина — $4\cdot10^{14}$ *см³/моль·сек* или $4\cdot10^{11}$ *л/моль·сек*).

Кинетика той же реакции была рассмотрена Вилером, Топлеем и Эйрингом [2] с точки зрения теории абсолютных скоростей химических реакций. Прежде всего, используя квантовомеханические методы, описанные в предыдущей главе, они вычислили энергию активации. Рассчитанное значение оказалось на 10 *ккал* выше экспериментального; как уже говорилось, такие расчеты действительно приводят только к очень ориентировочным значениям. Однако этот расчет (см. гл. 4) проливает свет на вопрос, почему реакция водорода с иодом — элементарная, в то время как аналогичные реакции водорода с хлором или бромом являются цепными.

Предэкспоненциальный множитель был рассчитан в предположении, что активированный комплекс является плоским и имеет такое строение



Константу скорости реакции можно записать как

$$k = \frac{\kappa T}{h}\,\frac{Q_{\neq}}{Q_{I_2}\cdot Q_{I_2}}\, e^{-E_0/RT}. \qquad (5)$$

Здесь Q_{I_2} и Q_{I_2} — полные суммы состояний в единице объема для иода и водорода; $Q_{\neq}$ — сумма состояний в единице объема для активированного комплекса, у которого, как уже указывалось в предыдущей главе, на одну степень свободы меньше за счет колебаний вдоль координаты разложения его на продукты реакции.

Суммы состояний для H_2 и I_2 имеют вид

$$Q_{H_2} = \frac{(2\pi m_{H_2}\kappa T)^{3/2}}{h^3}\cdot\frac{8\pi^2 I_{H_2}\kappa T}{2h^2}\cdot\frac{1}{1-e^{-h\nu_{H_2}/\kappa T}} \qquad (6)$$

и

$$Q_{I_2} = \frac{(2\pi m_{I_2} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I_{I_2} kT}{2h^2} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_{I_2}/kT}}. \quad (7)$$

В каждом уравнении первый член, содержащий массы молекул, соответствует поступательному движению газообразной молекулы, имеющей три степени свободы. Второй член, в который входят моменты инерции, легко вычисляемые для этих молекул, относится к вращениям линейных молекул с двумя степенями свободы; двойки в знаменателях представляют собой числа симметрии, так как поворот вокруг центров тяжести не приводит к каким-либо изменениям.

Сумма состояний для активированного комплекса выглядит следующим образом:

$$Q_{\neq} = \frac{(2\pi m_{\neq} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2}}{2h^3} (kT)^{3/2} \prod^{5} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_{\neq}/kT}}. \quad (8)$$

Здесь первый член снова относится к поступательному движению, $m^{\neq}$ — масса активированного комплекса, равная $m_{H_2} + m_{I_2}$. Второй член представляет собой три вращательные степени свободы; выбранный комплекс нелинейный и поэтому имеет три момента инерции по трем взаимно перпендикулярным осям; число симметрии снова равно двум. Комплекс имеет $3N - 6 = 12 - 6 = 6$ колебательных степеней свободы, но одна из них соответствует диссоциации комплекса на две молекулы иодистого водорода, поэтому произведение состоит из пяти членов.

Основная сложность при расчетах такого рода заключается в оценке значений колебательных частот. Квантовомеханические расчеты приводят к поверхностям потенциальной энергии, из которых можно вычислить необходимые частоты, но получаемые при этом результаты не очень надежны. По этому же пути пошли Вилер, Топлей и Эйринг, но они вынуждены были ввести некоторые поправки к полученным значениям частот, чтобы согласовать результат с экспериментальным значением константы скорости при 700° К. В дальнейшем было получено хорошее соответствие и для других температур.

Этот пример показывает, с какими трудностями приходится сталкиваться при расчете скоростей реакций; даже

для такого простого случая это делается довольно произвольно, но основная трудность заключается в оценке численных значений колебательных частот. К счастью, константы скорости не очень чувствительны к значениям частот, так что в общем представляется возможным провести расчет с точностью до порядка. В сущности, сильная сторона метода и заключается в правильной оценке, а не в определении точного значения скоростей реакций. Для рассмотренного простого примера такой же хороший результат с меньшей затратой сил можно получить и из простой кинетической теории столкновений; в более сложных случаях, однако, кинетическая теория дает отклонения на несколько порядков, тогда как по теории Эйринга результат обычно не отличается больше чем на порядок.

Разложение иодистого водорода

С помощью вышеописанного метода Боденштейн изучил также и скорость обратной реакции разложения иодистого водорода. Позднее Кистяковский [31] на основе той же методики провел весьма исчерпывающее исследование реакции, но в более широком интервале давлений, при концентрациях от 0,02 до 7 *моль/л*. Он работал с кварцевыми сосудами и обнаружил, что константа скорости реакции не меняется с увеличением поверхности; это показывает, что реакция на поверхности практически не протекает.

По изменению скорости реакции с температурой была определена энергия активации, оказавшаяся равной 44 *ккал/моль*, и предэкспоненциальный множитель, равный примерно 10^{14} *см³/моль·сек*, так что аналитическое выражение константы выглядит следующим образом:

$$k = 10^{14}\, e^{-44\,000/RT}\ см^3/моль \cdot сек.$$

Пользуясь этим значением энергии активации, Льюис рассчитал константу скорости при 556° К, приняв, что диаметр столкновений равен $2 \cdot 10^{-8}$ *см*; вычисленная им константа скорости реакции, составляющая $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ *см³/моль·сек*, прекрасно совпадает с экспериментальным значением $3{,}517 \cdot 10^{-4}$ *см³/моль·сек*. Такое же хорошее совпадение получено и для других температур. Следует отметить, что выбранный Льюисом диаметр столк-

новений несколько маловат, более правильная его величина — $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см*; это значение, однако, не приводит к такому же хорошему соответствию, но все-таки оно остается достаточно удовлетворительным, особенно если допустить возможность небольших ошибок при определении энергии активации, что сильно сказывается на величине предэкспоненциального множителя.

Блэгг и Мерфи [4] изучили реакцию разложения иодистого дейтерия

$$2DI \rightleftarrows D_2 + I_2,$$

также используя методику Боденштейна. Энергия активации оказалась несколько ниже, чем для разложения HI, но и скорость реакции из-за более низкого предэкспоненциального множителя оказалась меньшей. Интерпретация такого небольшого изотопного эффекта оказалась весьма затруднительной, на что было указано в конце предыдущей главы.

Другие молекулярные реакции

В табл. 2 приведены результаты исследования некоторых других бимолекулярных реакций между стабильными молекулами. В первом столбце представлены логарифмы экспериментальных значений предэкспоненциальных множителей, выраженных в *см³/моль·сек*. В двух других приведены их значения, рассчитанные по теории абсолютных скоростей реакции и по простой кинетической теории столкновений соответственно.

Для первых двух реакций, уже рассмотренных, оба теоретических подхода дают отличное совпадение. Для третьей реакции — димеризации циклопентадиена — значение предэкспоненциального множителя, вычисленное по теории столкновений, значительно превосходит экспериментальное, в то время как значение, полученное по теории абсолютных скоростей реакций, гораздо ближе к истинному. Остальные реакции рассмотрены Герцбахом, Джонстоном, Питцером и Поуэлом [5]. Они рассчитали значения предэкспоненциальных множителей с помощью обеих теорий; при этом во всех случаях первое значение ближе к истинному, чем последнее. Видно, что стерический множитель (отношения экспериментальных значений предэкспонента к значениям, полученным по теории столкновений) меняется от 10^{-1} до 10^{-3}, что указывает на отсутствие простой корреляции между стерическим множителем и сложностью реагентов. Такие низкие стерические множители получаются в результате того, что теория столкновений не учитывает вращательных степеней свободы при образовании активированного комплекса.

Таблица 2

Сравнение наблюдаемых и рассчитанных значений предэкспоненциальных множителей

Реакция	Логарифм предэкспоненциального множителя, *см³/моль·сек*		
	наблюдаемое значение	значение, рассчит. по теории абс. скоростей	значение, рассчит. по теории столкновений
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	14,3	14,3	14,3
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	14,0	14,0	14,0
Димеризация циклопентадиена	10,0	10,4	14
$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$	11,9	11,6	13,7
$NO + O_3 \longrightarrow NO_3 + O$	12,8	11,1	13,8
$NO_2 + F_2 \longrightarrow NO_2F + F$	12,2	11,1	13,8
$NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$	13,1	12,8	13,6
$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	12,3	12,7	13,6
$NO + NO_2Cl \longrightarrow NOCl + NO_2$	11,9	11,9	13,9
$2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$	13,0	11,6	13,8
$NO + Cl_2 \longrightarrow NOCl + Cl$	12,6	12,1	14,0
$F_2 + ClO_2 \longrightarrow FClO_2 + F$	10,5	10,9	13,7
$2ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	10,8	10,0	13,4

Реакции с участием атомов и радикалов

За последние несколько лет появилось значительное число работ по кинетике элементарных реакций с участием

атомов и радикалов. Из этих реакций наиболее распространены бимолекулярные реакции, в которых атом или радикал отрывают атом — чаще всего атом водорода — от молекулы. Так, атомы водорода очень быстро реагируют с метаном с образованием молекулы водорода и метильного радикала

$$H + CH_4 \longrightarrow H_2 + CH_3.$$

Подобным образом метильные радикалы отрывают водородные атомы от органических молекул; например, в реакции с ацетальдегидом

$$CH_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3CO$$

атом водорода отрывается от карбонильного углерода. Существуют реакции, в которых происходит отрыв метильного радикала, например

$$CH_3 + CH_3CHO \longrightarrow C_2H_6 + CHO,$$

но последняя реакция требует более высокой энергии активации, чем реакция отрыва атома водорода, и реакции этого типа наблюдаются значительно реже. Чтобы прошла такого рода реакция, необходимо заметное отклонение валентного угла при соответствующей связи (метильная группа) от нормального положения; для взаимодействия метильная группа должна вывернуться по направлению к атакующему свободному метильному радикалу, а этот процесс требует значительной затраты энергии.

Бимолекулярные реакции радикалов с молекулами заслуживают особого интереса по двум причинам: во-первых, вследствие того, что они могут служить методом определения констант скоростей реакций, энергий активации и предэкспоненциальных множителей, и, во-вторых, из-за теоретической важности получаемых при этом величин. Сначала кратко рассмотрим экспериментальные основы метода. Предположим, например, что метильный радикал отрывает атом водорода от молекулы ацетона

$$CH_3 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{k_1} CH_4 + CH_2COCH_3.$$

Скорость этой реакции будет равна

$$v_M = \frac{d[CH_4]}{dt} = k_1[CH_3][CH_3COCH_3]. \qquad (9)$$

Величину v_M сравнительно легко можно измерить, так как это есть скорость образования метана в системе, но чтобы определить значение константы скорости k_1, необходимо знать концентрацию метильных радикалов. В настоящее время это представляет серьезные трудности, так как, какие бы методы генерирования метильных радикалов не использовались, отношение их концентрации к концентрации ацетона едва ли превышает 10^{-6}. Такие низкие концентрации очень трудно измерять непосредственно.

Эта трудность преодолевается при использовании следующего метода. Сравнивается скорость реакции отрыва атома водорода с реакцией рекомбинации радикалов

$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_2} C_2H_6.$$

При достаточно больших общих давлениях это реакция второго порядка, и скорость образования этана описывается уравнением

$$v_Э = k_2[CH_3]^2. \qquad (10)$$

Ниже рассмотрена кинетика таких процессов. Из уравнений (9) и (10) следует, что

$$\frac{v_M}{v_Э^{1/2}} = \frac{k_1}{k_2^{1/2}}[CH_3COCH_3]. \qquad (11)$$

Поэтому, если известны скорости образования метана и этана, т. е. v_M и $v_Э$, при заданной концентрации ацетона, и известна величина k_2, можно рассчитать k_1. Если k_1 определена при различных температурах, то можно вычислить энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

Ясно, насколько важна проблема определения k_2 — константы скорости реакции рекомбинации метильных радикалов. Однако измеренная однажды, эта константа скорости может быть прямо введена в расчеты при исследовании большого числа соединений, и для них могут быть определены константы скорости соответствующих радикальных реакций отрыва. Обычно метильные радикалы генерируют путем облучения ацетона ультрафиолетовым светом, и к той же системе добавляют исследуемое органическое соединение RH. Метильные радикалы при этом вступают в реакции:

$$CH_3 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{k_1} CH_4 + CH_2COCH_3,$$

$$CH_3 + RH \xrightarrow{k_1'} CH_4 + R,$$

$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_2} C_2H_6.$$

Скорость реакции в данном случае можно записать следующим образом:

$$v_M = k_1 [CH_3] [CH_3COCH_3] + k_1' [CH_3] [RH]. \quad (12)$$

Решая совместно уравнения (9) и (12), получают

$$\frac{v_M}{v_Э^{1/2} [CH_3COCH_3]} = \frac{k_1}{k_2^{1/2}} + \frac{k_1' [RH]}{k_2^{1/2} [CH_3COCH_3]}. \quad (13)$$

Скорости v_M и $v_Э$ определяются на опыте, k_2 известна, k_1 определяют в отсутствие RH, затем вычисляют значение k_1'.

Итак, очень важно определить значение k_2, константу скорости рекомбинации двух метильных радикалов. Эта величина была определена с помощью фотохимического метода прерывистого освещения (метод вращающегося сектора). Константа скорости этой реакции второго порядка примерно равна $5 \cdot 10^{13}$ *см³/моль·сек*, энергия активации близка к нулю, следовательно, предэкспоненциальный множитель также равен $5 \cdot 10^{13}$ *см³/моль·сек*, что близко к значению, полученному на основании расчета по простой теории столкновений.

Бимолекулярные газофазные реакции с участием атомов и радикалов интересны и с точки зрения величин их энергий активации и предэкспоненциальных множителей. Были сделаны некоторые попытки теоретически с помощью квантовомеханических методов рассчитать энергии активации этих реакций, но при этом были получены неудовлетворительные результаты. Более полезны, с точки зрения практического использования, эмпирические соотношения для энергий активации; обзор их дан Гиршфелдером [6] и в более современном виде Семеновым [7]. Сделаны также расчеты значений предэкспоненциальных множителей и, как обычно, с заметно большим успехом.

В табл. 3 приведены некоторые значения величин энергий активации и предэкспоненциальных множителей (последние в виде $\lg A$, размерность A — *см³/моль·сек*). В той же таблице приведены значения $\lg A$, рассчитанные с использованием уравнения Эйринга через суммы состояний исходных молекул и активированных комплексов. При расчетах для реакций с участием метильных радикалов принимают, что метильный радикал имеет плоское строение, как спектроскопически показано Герцбергом и Шусмитом [8]. Во всех случаях значения частот в активиро-

Таблица 3

Энергии активации и предэкспоненциальные множители для некоторых бимолекулярных реакций с участием атомов и свободных радикалов

(размерность A дана в *см³/моль·сек*)

Реакция	E, *ккал/моль*	$\lg A$ наблюдаемое значение	$\lg A$ рассчитанное значение
$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	7,5	13,7	13,7 [9]; 13,8 [10]; 13,7 [11]
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	17,6	13,5	14,1 [11]
$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$	~12	~13	13,3 [10]
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	6,8	12,5	13,1 [9]
$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	10,0	12,3	12,0 [9]; 12,4 [10]; 12,0 [11]
$CD_3 + CH_4 \rightarrow CD_3H + CH_3$	14,0	~11	11,3 [11]; 10,9 [9] (для CH_3)
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	11,2	10,8	11,0 [9]
$CD_3 + C_2H_6 \rightarrow CD_3H + C_2H_5$	10,4	11,3	11,3 [11]
$CH_3 + изо\text{-}C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_4H_9$	7,6	~10	9,8 [9]
$CH_3 + н\text{-}C_5H_{12} \rightarrow CH_4 + C_5H_{11}$	8,1	11,0	—
$CH_3 + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2COCH_3$	9,7	11,6	~11 [12]
$CD_3 + CD_3COCD_3 \rightarrow CD_4 + CD_2COCD_3$	11,3	11,8	—
$CD_3 + C_6H_6 \rightarrow CD_3H + C_6H_5$	9,2	10,4	—
$CH_3 + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5CH_2$	~7	~10	—

Для сравнения данных таблицы с экспериментальными значениями см. монографии Стеси [13], а также статью Стеси и Кутшике [14]. Следует отметить, что экспериментальная сторона исследования реакции $H + CH_4$ вызывает некоторые сомнения; по мнению автора, приведенные здесь значения наиболее надежны.

ном комплексе оценивались по аналогии с молекулами аналогичного комплексу строения.

Результаты, представленные в табл. 3, интересны еще и в том отношении, что по ним ясно видно, как падает величина предэкспоненциального множителя с усложнением молекулы; теория активированного комплекса рассматривает такое падение как результат увеличения роли вращательной суммы состояний, тогда как простая кинетическая теория столкновений этих результатов не объясняет. Реакции атомов водорода, как видно, имеют «нормальный» предэкспоненциальный множитель — примерно около 10^{13} *см³/моль·сек*. Предэкспоненциальные множители для реакций с участием метильных радикалов значительно ниже и опять-таки с усложнением молекулы имеют тенденцию к снижению. Для всех этих реакций кинетическая теория дает для предэкспоненциального множителя значение от 10^{13} до 10^{14} *см³/моль·сек*, и поэтому в нижней части таблицы следует ожидать значительных отклонений от экспериментальных данных. Значения, рассчитанные с использованием теории абсолютных скоростей, удовлетворительны во всех случаях.

Тримолекулярные реакции

Число элементарных тримолекулярных реакций невероятно мало; действительно, если подойти строго, следовало бы сказать, что тримолекулярных реакций не существует, так как активированные комплексы, состоящие из трех реагирующих молекул A, B и C, скорее всего сначала проходят стадию образования бинарного комплекса, к которому впоследствии присоединяется третья частица. Например, тримолекулярный комплекс (ABC) может образоваться в две стадии:

$$(1)\quad A + B \rightleftarrows AB,$$

$$(2)\quad AB + C \rightleftarrows (ABC)^{*}.$$

Существование такого предравновесного состояния, как реакция (1), не оказывает, однако, влияния на равновесие активированного комплекса (ABC) с реагентами A, B и C, и поэтому можно формально представить себе механизм образования активированного комплекса как простую реакцию

$$A + B + C \rightleftarrows (ABC)^{*} \longrightarrow \text{продукты}.$$

Таким образом, тримолекулярные реакции удобнее рассматривать вместе с другими элементарными реакциями, а не со сложными, для которых нельзя представить реакцию как процесс, включающий равновесие одного активированного комплекса с реагентами.

Столкновение между тремя молекулами или между нестабильным бимолекулярным комплексом, например AB, и третьей частицей C, наблюдается значительно реже, чем между двумя молекулами. Поэтому очевидно, что тримолекулярные реакции между тремя молекулами A, B и C будут наблюдаться еще более редко, чем бимолекулярные, если концентрации этих соединений и энергии активации их реакций сравнимы. Таким образом, с измеримыми скоростями будут осуществляться только такие тримолекулярные реакции, которые протекают с очень низкими энергиями активации. Все изученные тримолекулярные реакции относятся к этой категории, и все они протекают с участием окиси азота. Экспериментально изучены следующие три реакции:

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl,$$
$$2NO + Br_2 = 2NOBr,$$
$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Скорость последней реакции заметно падает с повышением температуры; это говорит о наличии отрицательной энергии активации; значение этого факта рассматривается ниже. Две другие реакции имеют очень низкие положительные энергии активации.

Вышеприведенные тримолекулярные реакции одинаково хорошо обрабатываются и в терминах кинетической теории столкновений и по теории абсолютных скоростей. С точки зрения кинетической теории можно считать, что при столкновении молекулы A и B как бы склеиваются и образуют комплекс, время жизни которого может быть значительно больше, чем ожидается на основании расчета при столкновении жестких шаров; такой комплекс далее реагирует с молекулой C. Траут [115] предположил, что при реакции

одной молекулы окиси азота с бромом происходит такое «клейкое столкновение»

$$(1)\quad NO + Br_2 \rightleftarrows NOBr_2$$

с образованием комплекса, который затем реагирует со второй молекулой окиси азота:

$$(2)\quad NOBr_2 + NO \longrightarrow 2NOBr.$$

Концентрация $NOBr_2$ определяется равновесием (1) и пропорциональна произведению $[NO][Br_2]$. Реакция (2) является самой медленной стадией процесса, и поэтому скорость её пропорциональна $[NOBr_2][NO]$ или $[NO]^2[Br_2]$. По аналогии, для реакции окиси азота с кислородом можно постулировать такой же механизм:

$$NO + O_2 \rightleftarrows NO_3,$$
$$NO_3 + NO \longrightarrow 2NO_2.$$

Если образование NO_2 — экзотермическая реакция, то повышение температуры приведет к понижению концентрации NO_3. Если при этом вторая реакция имеет низкую энергию активации, скорость всего процесса с повышением температуры должна падать, как и обнаружено на опыте.

Несколько иная и более общая трактовка этой проблемы была дана Боденштейном [16], который не привлекал постулата о длительном («клейком») столкновении пары молекул. Он рассчитал частоту тройных столкновений, исходя из вероятности события, при котором молекула C ударяет две другие молекулы A и B, находящиеся на расстоянии молекулярного радиуса. Однако этот расчет привел к значению предэкспоненциального множителя, на пять порядков превышающему обычно наблюдаемое для тримолекулярных реакций. Другие теории, например теория Трауца, могут привести к еще большим ошибкам, чем это следует из теории столкновений.

С точки зрения теории абсолютных скоростей реакций ясно, почему рассмотренные расчеты приводят к столь завышенным результатам. Энтропия активированного комплекса много меньше, чем сумма энтропий реагирующих молекул за счет значительной потери поступательной и вращательной степеней свободы; простая кинетическая теория столкновений, рассматривая реагирующие молекулы как жесткие шары, попросту игнорирует этот факт.

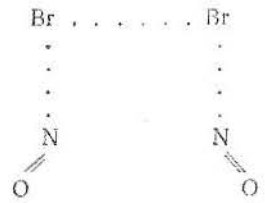
Исследование тримолекулярных реакций в терминах теории абсолютных скоростей было проведено Гершиновичем и Эйрингом [17]; их работа изложена в некоторых книгах [18], и здесь нет надобности приводить ее в деталях. Для реакции

$$2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$$

уравнение для константы скорости реакции записывается в виде

$$k = \frac{\kappa T}{h} \frac{Q_{\neq}}{Q_{NO}^2 Q_{Br_2}} e^{-E_0/RT}. \qquad (14)$$

Здесь полные суммы состояний представляют собой произведения соответствующих сумм для поступательной, вращательной и колебательной степеней свободы. Гершинович и Эйринг предположили следующую структуру активированного комплекса:



Одну из колебательных сумм в активированном комплексе они заменили выражением

$$\frac{(8\pi^3 I_D \kappa T)^{1/2}}{h},$$

представляющем свободное вращение вокруг связи Br... Br; здесь I_D — соответствующий момент инерции. Приняв для E_0 значение 4,8 *ккал/моль*, они получили хорошее приближение (с точностью до порядка) к наблюдавшимся опытным значениям в широком температурном интервале.

Такое же совпадение получено для реакций окиси азота с кислородом при значении E_0, равном нулю.

Интересно отметить, что из теории Гершиновича и Эйринга следует наличие сильной зависимости предэкспоненциального множителя от температуры. В этом легко убеди-

ться, обратившись к уравнению (14); величина всех сумм состояний резко увеличивается с температурой, но, так как в знаменателе они представлены в третьей степени, а в числителе — только в первой, отношение $Q_{\neq}/Q_{NO}^2 \cdot Q_{Br_2}$ с повышением температуры должно падать. Найдено, что отношение

$$\frac{kT}{h}\frac{Q_{\neq}}{Q_{NO}^2 Q_{O_2}}$$

для реакции окиси азота с кислородом действительно изменяется примерно в соответствии с T^{-3}. Так как для этой реакции энергия активации при абсолютном нуле, E_0, равна нулю, то зависимость скорости реакции от температуры целиком определяется предэкспоненциальным множителем и снижается с увеличением температуры. С другой стороны, для реакции окиси азота с бромом E_0 заметно выше, и с увеличением температуры экспоненциальная часть $e^{-E_0/RT}$ растет быстрее, чем падает предэкспоненциальная. Поэтому константа скорости с температурой возрастает, хотя и по более сложному закону, чем закон Аррениуса.

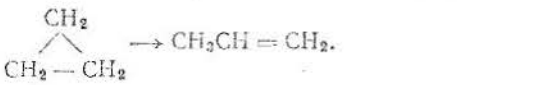
Действительно, теория абсолютных скоростей реакций Эйринга и в случае тримолекулярных реакций справляется с трудностями, которые непреодолимы для простой кинетической теории столкновений. В этом случае, как и всегда, успех теории абсолютных скоростей по сравнению с кинетической теорией обеспечивается тем, что она более строго рассматривает процесс столкновения, учитывая точное строение активированного комплекса.

Мономолекулярные реакции

К мономолекулярным относят такие реакции, в которых активированный комплекс образуется из отдельной реагирующей молекулы. При определенных условиях это реакции первого порядка, но при низких давлениях порядок реакции становится вторым. Хотя на первый взгляд эти реакции и кажутся простыми, но на самом деле приходится сталкиваться с некоторыми трудностями при их истолковании, поэтому на этом вопросе необходимо специально остановиться. Строго говоря, как и тримолекулярные реакции,

они не являются элементарными, но тем не менее их удобно рассматривать в настоящей главе.

Теория мономолекулярных реакций развивалась довольно сложно, и даже в настоящее время некоторые важные особенности этой теории не совсем понятны. Мономолекулярные реакции были неизвестны вплоть до 1920 г., причем считали, что они вообще не могут существовать. Однако примерно в это же время было обнаружено, что скорость некоторых реакций разложения органических соединений подчиняется закону первого порядка, как и реакция разложения пятиокиси азота. Вначале эти реакции были отнесены к элементарным процессам, но затем было выяснено, что они протекают иначе, чем элементарные. Теперь известно несколько истинно мономолекулярных реакций; одна из них — изомеризация циклопропана в пропилен:



Теория элементарных мономолекулярных реакций рассматривает такие реакции и наряду с ними отдельные стадии цепных реакций, протекающих по мономолекулярному закону, как, например, начальную стадию реакции разложения этана

$$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3.$$

Как только были открыты мономолекулярные реакции, появилась трудность в объяснении путей активации молекул. Казалось, что если активация происходит при столкновении, то кинетика реакции должна подчиняться второму порядку, так как число столкновений пропорционально квадрату концентрации. Перрин [19] в 1919 г. предположил, что мономолекулярные реакции происходят в результате поглощения инфракрасного излучения стенок реакционного сосуда. Поскольку константа скорости газофазной мономолекулярной реакции не зависит от давления, то, по-видимому, с увеличением объема сосуда до бесконечного реакция должна продолжаться с той же константой скорости; это могло иметь место в случае, если активация происходит не за счет столкновений, а за счет радиации стенок сосуда. Попытки экспериментально доказать радиа-

ционную теорию потерпели неудачу, и она была оставлена, так как константа скорости мономолекулярной реакции не остается постоянной, если газ расширяется до очень большого объема.

В 1922 г. Линдеман [20] показал, каким образом при определенных условиях активационное столкновение может привести к кинетике первого порядка. Фактически теория Линдемана является основой всех современных теорий мономолекулярных реакций; в настоящее время Хиншельвуд с сотр., Кассель, Райс и Рамспергер, а также Слейтер ее существенно усовершенствовали. Вначале рассмотрим элементарную теорию Линдемана и затем некоторые ее усовершенствования.

Теория Линдемана

Основная идея Линдемана заключалась в следующем. Предполагается, что реагирующие молекулы активируются при столкновениях и в течение определенного времени некоторая часть молекул накопит достаточную энергию, чтобы перейти в конечное состояние. Если скорость превращения активированных молекул в конечные продукты меньше, чем скорость их дезактивации при столкновениях, то стационарная концентрация их будет расти, и, так как активированные молекулы находятся в равновесии с неактивированными, нормальными молекулами, их концентрации должны быть пропорциональны. Ввиду того что скорость реакции пропорциональна концентрации активированных молекул, она также пропорциональна и концентрации нормальных молекул, т. е. реакция должна иметь первый порядок.

Однако эта ситуация при низких давлениях не сохраняется; если столкновения не могут поддерживать определенного числа активированных молекул, скорость реакции будет зависеть от скорости активации и, следовательно, станет пропорциональной квадрату концентрации реагирующих молекул.

Математически это выглядит следующим образом. Процесс активации при столкновении можно представить уравнением

$$(1)\quad A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + A.$$

Здесь A — нормальная реагирующая молекула, а A^* — активированная. Дальнейшая судьба активированной молекулы:

$$(2)\quad A^* \xrightarrow{k_2} \text{продукты}.$$

В реакции (1) скорость активации равна $k_1[A]$, а скорость дезактивации $k_{-1}[A^*][A]$, где k_1 и k_{-1} — константы скоростей соответствующих процессов. Скорость реакции (2) равна $k_2[A^*]$. Воспользовавшись условием стационарности (см. стр. 161) для $[A^*]$, можно записать

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0, \qquad (15)$$

откуда найдём, что

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}. \qquad (16)$$

Скорость образования продукта реакции равна

$$v = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}. \qquad (17)$$

При достаточно высоких давлениях член $k_{-1}[A]$ значительно больше константы k_2, и последней можно пренебречь, но тогда скорость реакции будет выражаться как

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A] = k_\infty[A], \qquad (18)$$

т. е. будет наблюдаться первый порядок. В этом уравнении k_∞ — константа первого порядка при высоких давлениях и равна k_1k_2/k_{-1}. С другой стороны, при низких давлениях произведение $k_{-1}[A]$ будет незначительно по сравнению с k_2 и им можно пренебречь; при этом скорость реакции опишется уравнением

$$v = k_1[A]^2, \qquad (19)$$

т. е. будет наблюдаться второй порядок.

Таким образом, переход от реакции первого порядка ко второму при понижении давления, часто наблюдаемый на опыте, говорит в пользу теории Линдемана и против радиационной теории. Теория Линдемана действительно качественно хорошо объясняет существование мономолекулярных

реакций, но она в количественном отношении не удовлетворительна и требует существенного усовершенствования. Это легко видеть из основного уравнения для скорости реакции. Пусть, например, по некоторым данным рассчитан

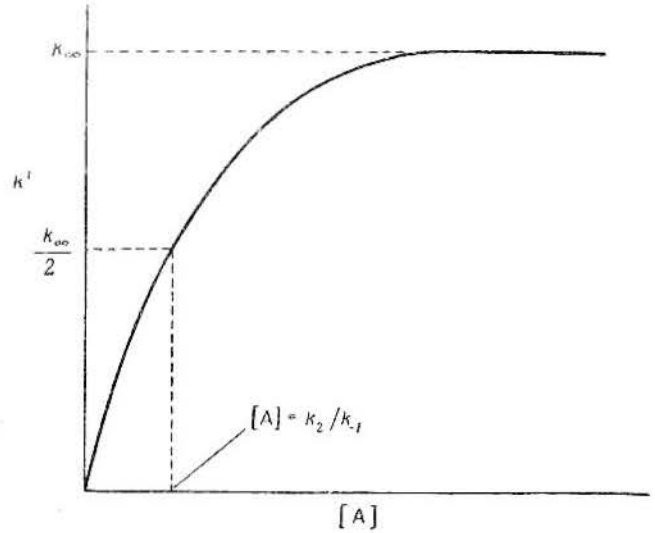


Рис. 23. Зависимость коэффициента скорости первого порядка от концентрации для реакции первого порядка. Как видно, этот коэффициент при низких давлениях резко уменьшается.

коэффициент k^1, в предположении, что исследуемая реакция подчиняется закону первого порядка. Но тогда скорость реакции должна равняться

$$v = k^1 [A]. \tag{20}$$

Решая совместно уравнения (17) и (20), получаем

$$k^1 = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2} = \frac{k_\infty}{1 + \frac{k_2}{k_{-1} [A]}}. \tag{21}$$

Строя график зависимости k^1 от [A], получим кривую, изображенную на рис. 23, из которой видно, что значение коэффициента k^1 постоянно при высоких давлениях и падает

до нуля при низких. Как легко видеть из уравнения (21), k^1 равняется $1/2\ k_\infty$, когда $k_{-1}[A]$ становится равным k_2. Аналогично k^1 будет равен $\frac{1}{10}\ k_\infty$, когда [A] равна $9k_2/k_{-1}$.

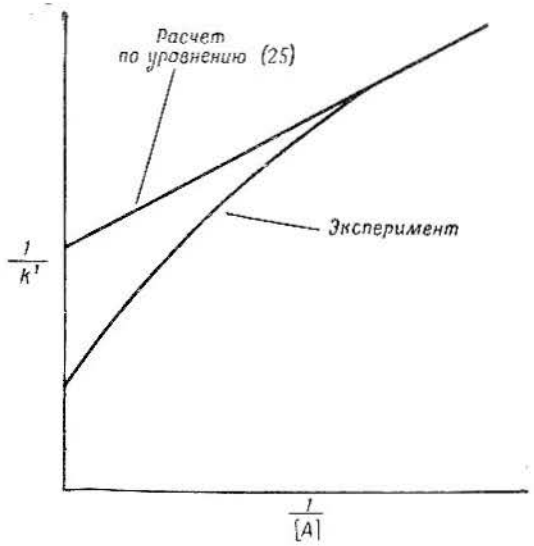


Рис. 24. Предсказанная и наблюдаемая зависимости $1/k^1$ от $1/[A]$.

Таким образом, если значения k_2 и k_{-1} могут быть рассчитаны или получены из опыта, то можно предсказать, при каком давлении начнет уменьшаться коэффициент реакции первого порядка. Это первая трудность, которую не в состоянии преодолеть теория Линдемана.

Существуют различные пути подхода к решению этой проблемы, из которых следующий, возможно, является наиболее простым. Можно определить концентрацию $[A]_{1/2}$, при которой k^1 становится равным $k_\infty/2$; тогда

$$k_{-1} [A]_{1/2} = k_2. \tag{22}$$

Это следует из того, что когда $k^1 = k_\infty/2$, то

$$k_1 [A]_{1/2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k_\infty, \tag{23}$$

или

$$[A]_{1/2} = \frac{k_\infty}{k_1}. \qquad (24)$$

Величина k_∞, константа скорости реакции первого порядка, при высоких давлениях может быть определена экспериментально, а k_1 в соответствии с простой теорией столкновений должна быть равна $Z_1 e^{-E^*R/T}$, где E^* — энергия активации. Однако в большинстве случаев при этом расчете получается, что константа скорости реакции первого порядка должна уменьшаться, начиная с более высоких давлений, чем это наблюдается в действительности. Это происходит не из-за изменения k_∞, а только за счет ошибок при расчете k_1. Таким образом, в теорию столкновений следовало бы ввести такие поправки, которые могут привести к повышению значения k_1. Эта трудность, как показано ниже, была преодолена Хиншельвудом.

Другую трудность, с которой встречается теория мономолекулярных реакций Линдемана, можно продемонстрировать на следующем примере. Записывая уравнение (21) так

$$\frac{1}{k^1} = \frac{k_{-1}}{k_1 \cdot k_2} + \frac{1}{k_1 [A]} \qquad (25)$$

и строя затем график зависимости $1/k^1$ от обратной концентрации, мы должны были бы получить прямую линию. Однако в действительности всегда наблюдаются отклонения от линейной зависимости, что схематически изображено на рис. 24. Эти отклонения объяснены, как видно дальше, в теориях Касселя, Райса и Рамспергера, а также Слейтера.

Теория Хиншельвуда

Первая трудность теории Линдемана состоит в том, что закон первого порядка для скорости реакции сохраняется вплоть до более низких концентраций, чем это следует из теории, и требует для k_1 значительно более высокого значения, чем получается при расчете по уравнению $Z \cdot e^{-E^*/RT}$. Как показал Хиншельвуд [21], это выражение соответствует только реакциям тех молекул, которые имеют лишь одну колебательную степень свободы; молекула, обладающая

большим числом степеней свободы, имеет большие возможности приобрести энергию E^*, так как она теперь может быть распределена по всем степеням свободы молекулы. Выражение для k_1 молекулы, имеющей s колебательных степеней свободы, записывается в следующем виде:

$$k_1 = \frac{Z}{(s-1)!}\left(\frac{E^*}{RT}\right)^{s-1} e^{-E^*/RT}. \qquad (26)$$

Подставляя в это выражение численные значения, можно показать, что получаются значительно более высокие энергии активации, чем те, которые соответствуют выражению $Ze^{-E^*/RT}$. Если, например, экспериментальная энергия активации * равняется 40 *ккал/моль* и s составляет 12, то по уравнению (26) значение для k_1 будет $9{,}9 \cdot 10^{-12}$, тогда как расчет по уравнению $Ze^{-E^*/RT}$ дает $3{,}1 \cdot 10^{-18}$. В этом случае различие составляет шесть порядков и уравнение (26), таким образом, действительно позволяет предсказать, что коэффициент скорости первого порядка начинает падать при значительно меньших давлениях, чем это требуется по простой теории.

На практике s обычно находят методом «проб и ошибок»; при этом результаты хорошо описываются выражениями, для которых численные значения s не превышают общего числа колебаний в молекуле. Наилучшее соответствие обычно наблюдается при s, примерно равном половине общего числа колебаний. Весьма грубое объяснение этому заключается в том, что энергия, идущая на образование активированного комплекса, накапливается не за счет всех колебаний, а только за счет некоторых из них; ниже этот вопрос рассматривается еще раз.

Прежде чем перейти к трактовке элементарных реакций, данной Хиншельвудом, и дальнейшему ее развитию, следует рассмотреть следующую схему реакций:

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + A,$$

* Следует заметить, что экспериментальная энергия активации $E_{\text{эксп}}$ отличается от E^* членом, отражающим температурную зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении (26); точное соотношение между ними следующее: $E^* = E_{\text{эксп}} + \left(s - \frac{1}{2}\right)RT$.

$$A^* \xrightarrow{k_2} A^{\neq},$$

$$A^{\neq} \xrightarrow{k^{\neq}} \text{Продукты}.$$

В этой схеме реакций делается различие между *активированной* молекулой, обозначенной символом $A^{\neq}$, и молекулой, *обладающей запасом энергии*, которую обозначают через A^*. Активированная молекула $A^{\neq}$ просто переходит в конечное состояние, в то время как молекула A^* только еще имеет запас энергии, достаточный для того, чтобы перейти в активированную молекулу без приобретения дополнительной энергии. Прежде чем превратиться в активированную, молекула с запасом энергии должна подвергнуться колебательным изменениям, а именно: энергия должна локализоваться на какой-то отдельной связи или связях, которые разорвутся в процессе реакции. Суть такой модификации теории Линдемана состоит в том, что молекула приобретет определенный запас энергии с гораздо большей легкостью, чем это допускает теория столкновений, но должен пройти значительный промежуток времени, прежде чем молекула, имеющая этот запас энергии, станет активированной. Как уже было указано, трактовка Хиншельвуда допускает непормально высокие значения для k_1 и значительно более низкие значения для k_2. Теории, которые будут рассмотрены далее, также постулируют высокие значения для k_1, но они, кроме того, предполагают, что для осуществления перехода к конечному продукту с константой скорости k_2 требуется энергии больше, чем запасено молекулой. Теории Касселя, Райса и Рамспергера, с одной стороны, и Слейтера — с другой, решают эту проблему двумя противоположными методами.

Теории Касселя и Райса — Рамспергера

Теории Касселя [22] и Райса — Рамспергера [23] очень похожи; здесь рассматривается подход Касселя. Обе теории касаются второй трудности теории Линдемана—отклонения от прямолинейности, схематически представленного на рис. 24.

Идея, заключающаяся в обеих теориях, такова: молекула, обладающая запасом энергии, переходит в активированный комплекс, когда на одном определенном типе колебаний накапливается некоторое критическое количество энергии E^*, причем предполагается наличие сложного перераспределения квантов энергии между нормальными видами колебаний. Из этой точки зрения следует, что чем больше энергия E, содержащаяся в молекуле, тем больше вероятность того, что требуемое для распада количество энергии E^* (всегда не большее, чем E, так как в противном случае молекула не обладает достаточным запасом энергии) обнаружит себя в каком-то определенном типе колебаний. Таким образом, скорость распада молекулы повышается с ростом энергии, запасенной этой молекулой. По Касселю, константа скорости k_2 для распада молекулы, обладающей запасом энергии, описывается следующим уравнением:

$$k_2 = k^{\neq}\left(\frac{E - E^*}{E}\right)^{s-1}. \qquad (27)$$

В этом выражении $k^{\neq}$ представляет собой константу скорости процесса, соответствующего полному свободному переходу системы через активированное состояние. Другими словами, она определяет собой некоторый усредненный период колебания, уменьшающийся с увеличением энергии E. Когда E очень велика, k_2 равна $k^{\neq}$, что означает для молекулы с определенным запасом энергии возможность беспрепятственного перехода в активированное состояние. Иными словами, время реакции понижается с увеличением запаса энергии E.

Большим достижением теории Касселя является возможность предсказания изменения k^1 с изменением концентрации реагирующего газа [A]. Окончательное выражение выглядит так:

$$\frac{k^1}{k_\infty} = \frac{1}{(s-1)!}\int_0^\infty \frac{x^{s-1}e^{-x}\,dx}{1 + \dfrac{k^{\neq}}{k_{-1}[A]}\left(\dfrac{x}{h^{\neq}x}\right)^{s-1}}, \qquad (28)$$

где

$$x = \frac{E - E^*}{RT} \qquad (29)$$

и

$$b = \frac{E^*}{RT}. \qquad (30)$$

Можно численно решить интеграл в уравнении (28) для различных значений $k^{\neq}$, k_{-1}, s, E^* и [A], а затем построить графическую зависимость k^1 от A. Далее, воспользовавшись значениями E^* и зная экспериментальные точки, можно выяснить, при каких s полученная зависимость справедлива. Значение s обычно соответствует половине общего числа колебаний в молекуле.

Важным пунктом в трактовках Касселя и Райса — Рамспергера является то, что молекула должна приобрести критическое количество энергии E^*; любая молекула, накопившая эту энергию и не растерявшая ее при столкновениях, пройдет через активированное состояние в конечное. Это включает в себя скрытое предположение, что энергия свободно перераспределяется между различными типами колебаний, а константа $k^{\neq}$ является частотой такого перераспределения. Чтобы соответствовать экспериментальным данным, $k^{\neq}$ должна быть того же порядка, что и величина колебательной частоты, и поэтому теория позволяет предположить наличие сложного перераспределения энергии по каждому колебанию.

Теория Слейтера [24]

Теория Слейтера * имеет много общего с предыдущими теориями, но весьма существенно отличается в области, касающейся перехода энергии внутри молекулы. Вместо допущения сложного перераспределения энергии по каждому колебанию теория Слейтера не разрешает никакого перехода энергии. Реакция происходит, как только «критическая координата», например длина связи, достигает какой-то определенной величины. Такой случай осуществляется, когда результирующее колебание вступает в соответствующую фазу.

Рассмотрим типы колебаний и распад трехатомной молекулы A — B — C, например разложение закиси азота

* Впервые теория была опубликована в 1939 г. и получила развитие во многих дальнейших его работах; общая теория изложена в книге [24].

N_2O на N_2 и O_2. Такая молекула имеет четыре нормальных колебания (см. рис. 25): симметричное колебание с частотой ν_1, антисимметричное с частотой ν_2 и два деформационных колебания с частотами ν_3. На основе теории Слейтера

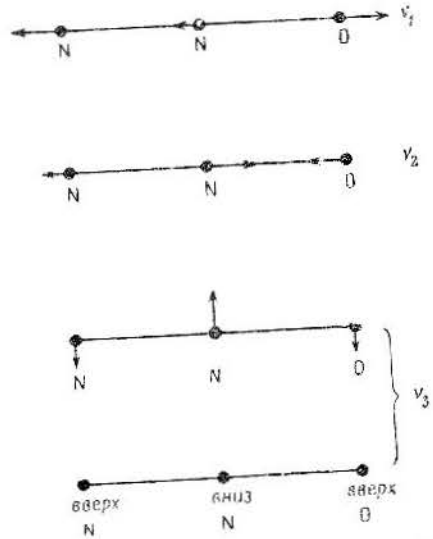


Рис. 25. Четыре типа нормальных колебаний линейной трехатомной молекулы N_2O.
Два нижних деформационных колебания эквивалентны и происходят в перпендикулярных плоскостях. Длина стрелок отражает относительное перемещение атомов при колебаниях в этой молекуле.

можно предположить, что критической координатой для диссоциации A — B — C на AB и C является расстояние B — C и что реакция происходит, когда это расстояние достигает определенного значения. Из рис. 25 видно, что деформационные колебания никоим образом не влияют на длину связи B — C, тогда как оба продольных колебания оказывают влияние и молекула может продиссоциировать, если только эти колебания вступят в такую фазу, что одновременно удлинят связь B — C. В таком случае более сложная молекула, имеющая большее число колебаний, может также вступить в фазу диссоциации, но среднее время, кото-

рое потребуется, чтобы молекула продиссоциировала, будет много больше, чем в случае простой молекулы; двухатомная молекула, таким образом, должна продиссоциировать при первом же колебании, если она имеет достаточное количество энергии.

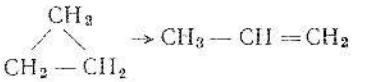
Слейтер разработал теорию того, каким образом колебания вступают в одну фазу. Приложение этой теории к определенным реакциям обнаруживает некоторые трудности и может быть осуществлено, если проведен полный анализ колебаний для данной молекулы. Эта теория требует более строгих условий для перехода молекулы в возбужденное состояние, чем теории Касселя и Райса — Рамспергера. В этом легко убедиться, рассматривая диссоциацию линейной молекулы A — B — C; типы нормальных колебаний для этой молекулы представлены на рис. 25. Так как на диссоциацию B — C влияют лишь продольные колебания, то энергия, которую несут деформационные колебания, не может повлиять на реакцию, если нет перехода ее по типам колебаний. В этом случае по теории Касселя и Райса — Рамспергера следовало бы считать, что молекула обладает достаточным запасом энергии, но энергия распределена среди четырех колебаний; по теории же Слейтера эта энергия должна быть сосредоточена на продольных колебаниях, которые вытягивают связь. В результате предсказанная по Слейтеру скорость реакции много меньше, чем это следует из уравнения (26), данного Хиншельвудом и используемого также в теориях Касселя и Райса — Рамспергера.

Тем не менее многие из известных реакций достаточно хорошо подчиняются теории Слейтера; некоторые из них будут рассмотрены ниже. Однако в заключение следует отметить, что скорость перехода молекулы в состояние, богатое энергией, по Слейтеру, обычно много ниже, чем экспериментально наблюдаемое значение [25]. Это происходит благодаря тому, что следует допустить переход энергии по крайней мере по некоторым типам колебаний, и Слейтер сам указал на этот факт, развивая свою теорию. В результате была создана теория, сильно напоминающая теории Касселя и Райса — Рамспергера.

Достоинством теории Слейтера является то, что в ней дана очень ясная формулировка точного механизма, по которому происходит реакция молекулы, обладающей нужным запасом энергии. Основное внимание уделяется опять-таки точному описанию строения активированного комплекса. В основе лежит идея, что богатая энергией молекула переходит в активированное состояние, когда критическая координата достигает определенного значения; эта идея гораздо более реальна, чем та, которая полагает, что энергия должна каким-то способом сосредоточиться на определенном нормальном колебании.

Изомеризация циклопропана

Термическая изомеризация циклопропана в пропилен



является одной из немногих известных мономолекулярных реакций. Было проведено тщательное исследование этой

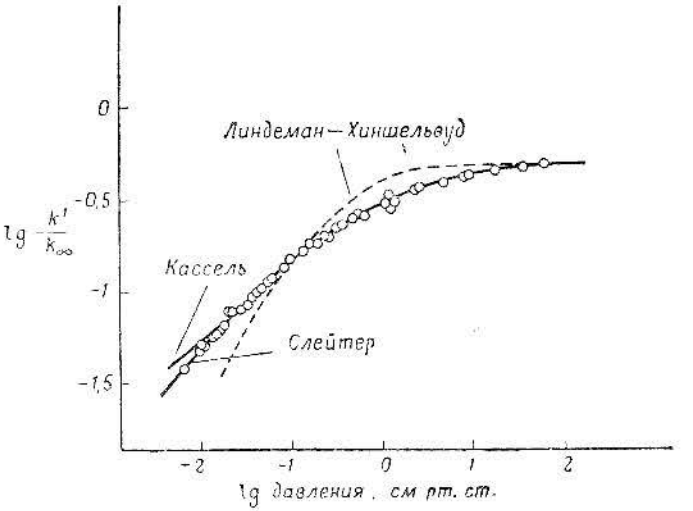


Рис. 26. Зависимость $\lg k^1/k_\infty$ от логарифма давления для термической изомеризации циклопропана.

Все точки на этом графике получены экспериментально; проведенные на рисунке кривые рассчитаны с помощью разных теорий. Кривые, рассчитанные по Касселю и Слейтеру, различаются только при очень низких давлениях. Экспериментальные значения смещены вправо на 0,3 единицы.

реакции [26] и на ней были проверены теории Касселя и Райса — Рамспергера и Слейтера [27]; на рис. 26 представлены экспериментальные данные в виде зависимости $\lg(k^1/k_\infty)$ от логарифма давления и также приведены теоретические кривые, предсказанные обеими теориями. Обе теории дают хорошее соответствие с экспериментом в предположении, что число колебательных степеней свободы равно 12. Общее число колебательных степеней свободы в этой молекуле 21; следовательно, вероятно, за счет симметрии молекулы свободный переход энергии может существовать между 12 из 21 колебания.

Теория Слейтера принимает во внимание каждое из 21 колебаний, и, как видно из рис. 26, это приводит к весьма хорошему согласию с экспериментом. Однако в настоящее время имеются некоторые результаты по изотопному замещению [28], которые гораздо лучше объясняются теориями Касселя и Райса — Рамспергера, предполагающими перераспределение энергии только между 12 колебаниями; поэтому такое хорошее совпадение, полученное из расчета по теории Слейтера, следует считать чисто случайным.

Разложение закиси азота

Термическое разложение закиси азота на азот и кислород

$$2N_2O = 2N_2 + O_2$$

экспериментально исследовано Джонстоном [29], показавшим, что начальной стадией реакции является элементарный процесс

$$N_2O \rightarrow N_2 + O,$$

за которым следует рекомбинация атомов кислорода

$$2O + O_2.$$

Эта реакция очень быстрая, так что скорость реакции определяется начальной стадией. Теории Касселя и Райса — Рамспергера дают наиболее удовлетворительное объяснение этого результата, предполагая переход энергии между двумя продольными колебаниями с частотами ν_1 и ν_2 (см. рис. 25).

Разложение перекиси водорода

Наиболее медленной стадией в реакции термического разложения перекиси водорода, как было показано, является диссоциация молекулы на два гидроксильных радикала [30]

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH.$$

Скорость перехода молекулы в состояние, богатое энергией (по Хиншельвуду), соответствующая значению k_1, вычисленному по уравнению (26), согласуется с экспериментальной, если принять, что s равно 4. В молекуле имеется шесть типов нормальных колебаний, и, следовательно, можно предположить, что перераспределение энергии происходит только между четырьмя из них.

Разложение этана

Этан термически распадается на этилен и водород по сложной реакции, механизм которой рассматривается в следующей главе. Первой стадией этой реакции является мономолекулярная диссоциация молекулы этана на два метильных радикала

$$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3.$$

Так как реакция является цепной, то эта начальная стадия не определяет скорости всей реакции, и скорость этой стадии не может быть вычислена из общей кинетики процесса. Чтобы выявить кинетику этой реакции, был применен косвенный прием, который рассматривается на стр. 140.

Было обнаружено, что при 200° и при давлении выше 10 *мм рт. ст.* диссоциация этана на метильные радикалы является реакцией первого порядка с константой скорости, равной

$$10^{17} \times e^{-85\,000/RT}\ сек^{-1}.$$

Энергия активации 85,0 *ккал/моль* — это энергия, необходимая для диссоциации углерод-углеродной связи в этане.

При давлениях, меньших одного миллиметра, коэффициент первого порядка падает, и реакция начинает идти по второму порядку; система была рассмотрена под углом

зрения разных теорий. Было обнаружено, что наилучшая интерпретация достигается с помощью теорий Хиншельвуда и Касселя — Райса — Рамспергера. Формула Хиншельвуда [уравнение (26)] для скорости перехода молекулы в состояние, богатое энергией, дает удовлетворительный результат со значениями s, равными 8 или 9; в молекуле этана имеется 18 типов нормальных колебаний, и, следовательно, энергия может перераспределяться по 8 или 9 из них, т. е. по половине всех нормальных колебаний.

Мономолекулярные реакции «горячих» молекул и радикалов

В последнее время было проведено несколько интересных работ по мономолекулярным реакциям «горячих» радикалов, т. е. радикалов, образующихся со значительным запасом энергии. Известны различные методы зарождения таких радикалов. С помощью одного из них можно получить метиленовые радикалы, которые затем будут реагировать с молекулами. Эти радикалы образуются при действии кванта света на кетен

$$CH_2 = C = O + h\nu \rightarrow CH_2 + CO$$

и диазометан

$$CH_2N_2 + h\nu \rightarrow CH_2 + N_2.$$

Пользуясь светом различной длины волны, можно менять количество кинетической энергии в образующемся метиленовом радикале.

Метиленовые радикалы могут реагировать с различными соединениями; так как эти реакции обычно высоко экзотермичны, то в них образуются молекулы или радикалы, обладающие тоже очень высокими энергиями. Например, метиленовые радикалы, присоединяясь к этилену по двойной связи, образуют возбужденный циклопропан [31]

$$CH_2 + CH_2 = CH_2 \rightarrow \underset{\diagdown\ \diagup}{H_2C - CH_2^*}$$
$$CH_2$$

Даже если метиленовые радикалы не несут избытка энергии, то при этой реакции выделяется энергия 80 *ккал/моль*, которая сосредоточивается на циклопропане до тех пор,

пока не рассеивается при столкновениях. Энергия активации изомеризации циклопропана в пропилен равна 62 *ккал/моль*, так что возбужденный циклопропан будет подвергаться изомеризации, пока эта разность в 18 *ккал* не рассеется при столкновениях. Эта реакция даст очень много сведений относительно реакций возбужденных молекул и способов, которыми они теряют свою энергию при столкновениях.

Другой тип реакции метиленового радикала — это реакция внедрения его по связи C — H с образованием метильной группы, например присоединение метилена к циклопропану с образованием метилциклопропана

$$CH_2 + \underset{\diagdown\ \diagup}{H_2C - CH_2} \rightarrow CH_3 - \underset{\diagdown\ \diagup}{CH - CH_2^*}$$
$$CH_2 \qquad\qquad CH_2$$

Батлер и Кистяковский [32] использовали эту реакцию, а также реакцию

$$CH_2 + CH_3 - CH = CH_2 \rightarrow CH_3 - \underset{\diagdown\ \diagup}{CH - CH_2^*}$$
$$CH_2$$

для получения «горячего» метилциклопропана, имеющего разный запас избыточной энергии и соответственно разное время жизни. Они получили очень существенный результат, а именно: по-разному возбужденный метилциклопропан образует при своих дальнейших реакциях одинаковые продукты. Но различные метилциклопропаны должны иметь различное начальное распределение энергии по типам колебаний, а следовательно, энергия может легко перераспределиться между определенными видами колебаний.

Проведены аналогичные исследования по изучению мономолекулярных реакций «горячих» радикалов, полученных путем присоединения атомов к олефинам. Рабинович и Дизен [33] присоединили атомы водорода к *цис*-бутену-2

$$H + CH_3CH = CHCH_3 \rightarrow CH_3CH_2CHCH_3^*$$

и изучили следующую затем реакцию разложения и потери энергии возбужденными вторичными бутильными радикалами

$$CH_3CH_2CHCH_3^* \rightarrow CH_3 + CH_3CH = CH_2,$$

$$CH_3CH_2CHCH_3^* + M \rightarrow CH_3CH_2CHCH_3 + M.$$

Полученные результаты согласуются как с теорией Слейтера, так и с теориями Касселя — Райса — Рамспергера для мономолекулярных реакций.

Влияние посторонних газов

Подтверждение правильности теорий мономолекулярных реакций следует из влияния на скорости этих реакций при низких давлениях примесей посторонних газов. Если активация происходит при столкновениях, как это предположил впервые Линдеман, то примесь постороннего газа должна предотвратить падение мономолекулярного коэффициента скорости при уменьшении парциального давления реагирующего газа. Итак, пусть инородное вещество X вносит при соударениях некоторую энергию по реакции

$$A + X \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftarrows}} A^* + X,$$

которая идет с той же скоростью, что и процесс

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + A.$$

Далее A* превращается в P с константой скорости k_2

$$A^* \xrightarrow{k_2} P.$$

Используя условие стационарности для A*, можно записать

$$k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] + k'_1[A][X] - k'_{-1}[A^*][X] - k_2[A^*] = 0. \quad (31)$$

Отсюда

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2 + k'_1[A][X]}{k_{-1}[A] + k'_{-1}[X] + k_2}, \quad (32)$$

а скорость перехода A* в P равна

$$v = \frac{k_2\left(k_1[A]^2 + k'_1[A][X]\right)}{k_{-1}[A] + k'_{-1}[X] + k_2}. \quad (33)$$

Измеряя скорости v при различных концентрациях A и X, можно рассчитать величину отношения k'_1/k_1, определяющего относительную эффективность, с которой A и X при столкновениях активируют A.

В результате иногда получают, что X более эффективно, чем A. Обычно инертные газы действуют менее эффективно, и наблюдается некоторая корреляция между активирующей способностью постороннего газа X и его тенденцией к химическому взаимодействию с A.

Рекомбинация и диспропорционирование

Интересной и важной группой реакций являются реакции взаимодействия атомов и радикалов между собой. Простейшими примерами такого типа являются реакции двух атомов водорода

$$H + H \rightarrow H_2,$$

взаимодействие двух метильных или этильных радикалов

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6,$$
$$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}.$$

Возможны, конечно, реакции и между разными атомами и радикалами, например:

$$H + CH_3 \rightarrow CH_4,$$
$$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6,$$
$$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8.$$

Другим типом взаимодействия радикалов являются реакции *диспропорционирования*; например, из двух этильных радикалов образуются молекула этилена и молекула этана

$$C_2H_5 + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4.$$

На первый взгляд все эти процессы должны быть яркими примерами бимолекулярных реакций, подчиняющихся кинетике второго порядка. Однако реакции взаимодействия радикалов являются обратными по отношению к реакциям мономолекулярной диссоциации и поэтому они должны иметь и что-то общее. Это следует уже из того, что при всех давлениях должна сохраняться константа равновесия. Так как константа равновесия есть отношение констант скоро-

стей прямой и обратной реакций, то, если одна из этих констант будет изменяться с изменением общего давления, параллельно с ней должна меняться и другая.

Рекомбинация метильных радикалов

Рассмотрим рекомбинацию метильных радикалов

$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_1} C_2H_6$$

и обратную реакцию — диссоциацию этана

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_{-1}} CH_3 + CH_3.$$

При всех давлениях константа равновесия для этой реакции равна

$$K = \frac{[C_2H_6]}{[CH_3]^2}. \tag{34}$$

При сравнительно высоких давлениях коэффициент скорости реакции первого порядка k_{-1} для реакции диссоциации есть константа, и тогда скорость диссоциации

$$v_{-1} = k_{-1}[C_2H_6]. \tag{35}$$

Последнее выражение можно привести к уравнению (34), если принять, что скорость реакции рекомбинации описывается уравнением

$$v_1 = k_1[CH_3]^2 \tag{36}$$

с константой k_1. При равновесии $v_1 = v_{-1}$, так что

$$k_1[CH_3]^2 = k_{-1}[C_2H_6], \tag{37}$$

следовательно,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C_2H_6]}{[CH_3]^2}. \tag{38}$$

Сравнивая выражение (38) с уравнением (34), видно, что как k_{-1}, так и k_1 являются константами, и когда реакция диссоциации имеет первый порядок, порядок реакции взаимодействия радикалов — второй.

Можно также показать, что если диссоциация является реакцией второго порядка (низкие давления), то реакция

взаимодействия двух радикалов — третьего. Итак, если скорость реакции диссоциации подчиняется уравнению

$$v_{-1} = k'_{-1}[C_2H_6]^2, \tag{39}$$

то скорость взаимодействия радикалов будет равна

$$v_1 = k'_1[CH_3]^2[C_2H_6]. \tag{40}$$

При равенстве скоростей v_{-1} и v_1 получаем уравнение

$$\frac{k'_1}{k'_{-1}} = \frac{[C_2H_6]}{[CH_3]^2}, \tag{41}$$

что снова согласуется с выражением для константы равновесия.

Из предыдущего рассмотрения следует, что порядки прямой и обратной реакций должны соответствовать друг другу, и для реакции взаимодействия радикалов порядок всегда на единицу больше.

Этот результат очень важен потому, что если известны пределы давлений, при которых изменяется порядок одной из этих реакций, то следует ожидать, что порядок обратной реакции в этом интервале давлений также меняется. Этим способом были получены кинетические данные относительно реакции диссоциации этана (стр. 133). Додд и Стеси [34] изучили реакцию рекомбинации метильных радикалов при 200°. Они нашли, что при давлениях выше 10 *мм рт. ст.* реакция подчиняется второму порядку, и измерили ее константу скорости. Отсюда следует, что обратная реакция, реакция диссоциации этана, при этих давлениях имеет первый порядок (высокое давление). Измерив константу скорости реакции взаимодействия этильных радикалов и зная константу равновесия, эти авторы вычислили константу скорости реакции диссоциации этана на радикалы.

Уменьшая давление от 10 до 1 *мм рт. ст.*, Додд и Стеси обнаружили уменьшение коэффициента второго порядка для скорости реакции рекомбинации метильных радикалов; это означает, что порядок реакции приближается к третьему. Такое изменение может произойти лишь при условии, что реакция диссоциации идет по второму порядку. Эти данные, как ранее было показано, дали возможность получить зна-

чения чисел типов колебаний, принимающих участие в процессе диссоциации, а равно и в процессе рекомбинации.

Учитывая вышесказанное, пришли к следующему механизму реакции взаимодействия двух радикалов. Столкновение между двумя радикалами приводит к образованию комплекса, который может вновь продиссоциировать

$$(1)\quad CH_3 + CH_3 \rightleftarrows C_2H_6^*,$$

или, прежде чем продиссоциировать, при столкновении с другой молекулой передать ей свою энергию

$$(2)\quad C_2H_6^* + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} 2C_2H_6.$$

При достаточно высоких давлениях среднее время столкновения с передачей энергии будет много меньше времени, необходимого для диссоциации возбужденного этана на два метильных радикала; поэтому практически каждый образовавшийся $C_2H_6^*$ стабилизуется. При этом скорость всей реакции определяется частотой столкновений метильных радикалов. Опыт [34, 35] показывает, что при этих условиях энергия активации рекомбинации равна нулю, и предэкспоненциальный множитель точно такой, как это следует из простой теории столкновений; аналитическое выражение для константы скорости второго порядка выглядит следующим образом:

$$k_1 = 5 \cdot 10^{13}\, e^{-Q/RT}\ см^3/моль \cdot сек.$$

С другой стороны, при низких давлениях между столкновениями проходит значительное время, и $C_2H_6^*$ преимущественно диссоциирует на радикалы. Равновесная концентрация $C_2H_6^*$ заметно повышается, и скорость реакции начинает определяться скоростью процесса (2), дезактивации $C_2H_6^*$. В этих условиях скорость реакции описывается выражением

$$v = k_2 [C_2H_6] [C_2H_6]^* = \quad (42)$$

$$= k_2 K [C_2H_6] [CH_3] [CH_3], \quad (43)$$

где K — константа равновесия реакции (1). Возбужденный этан может передать свою энергию посторонней молекуле X; в этом случае выражение для скорости таково:

$$v = k'[X] [CH_3] [CH_3]. \quad (44)$$

Была проведена работа по исследованию влияния посторонних газов на реакции такого типа.

Изменение порядка реакции при 200° наблюдается при давлениях от 1 до 10 *мм рт. ст.* Для рассмотренных систем критическое давление перехода очень сильно зависит от температуры (приблизительно от $T^{8,5}$) и, например, при температуре 600° изменение порядка реакции происходит при 800 *мм рт. ст.*

Рекомбинация атомов

С этой же точки зрения можно рассмотреть и такие реакции, как реакции рекомбинации атомов

$$H + H \to H_2$$

и

$$I + I \to I_2.$$

Принципы рассмотрения остаются неизменными, но весьма существенными оказываются времена жизни возбужденных комплексов H_2^* и I_2^*, которые становятся значительно короче. Это происходит по той причине, что теперь образовавшиеся комплексы не подвергаются колебаниям сложного типа, как $C_2H_6^*$, а колеблются одним-единственным способом. А потому энергия не может перейти куда-то с образовавшейся связи, и в результате молекула должна диссоциировать при первом же колебании. Это показано на рис. 27, где изображен путь сближения и отталкивания атомов. В более сложных случаях, таких, как $CH_3 + CH_3$ вместо двумерной диаграммы получается многомерная, и рассматриваемый комплекс, прежде чем продиссоциировать, сможет выдержать большое число колебаний.

В результате этого получаем, что время столкновения при рекомбинации атомов равно примерно частоте колебания, т. е. $10^{13}\ сек^{-1}$. Комплекс может стабилизоваться только при условии, что столкновение произойдет в этот период времени. При обычных давлениях и температурах средняя частота, с которой молекулы сталкиваются, равняется 10^8—$10^9\ сек^{-1}$; и только при очень высоких давлениях, в 10^4—10^5 раз превышающих атмосферное, любое столкнове-

ние атомов приведет к образованию стабильной молекулы. При этих давлениях реакция будет подчиняться второму порядку, тогда как при обычных давлениях реакция имеет

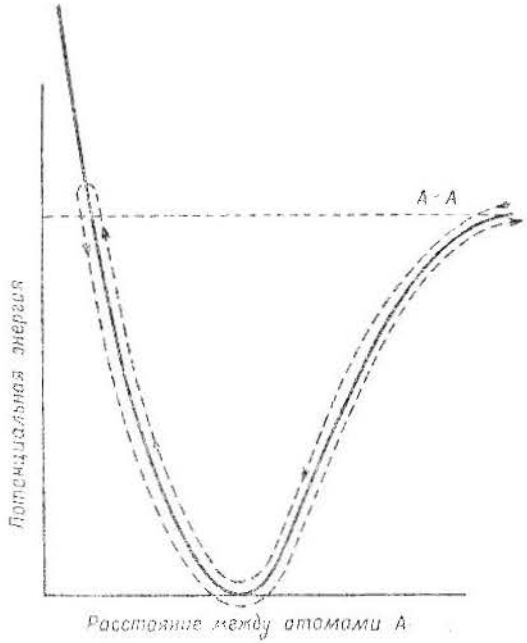


Рис. 27. Кривая потенциальной энергии для двухатомной молекулы A_2, показывающая, что как только атомы A сблизятся, они снова разойдутся при первом же колебании.

третий порядок (второй порядок для атомов и первый для молекулы, на которой происходит потеря энергии возбуждения), и скорость ее необычайно мала.

Рекомбинация этильных радикалов

Было найдено [361, что рекомбинация этильных радикалов

$$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$$

протекает по реакции второго порядка с константой скорости $2 \cdot 10^{13}$ *см³/моль·сек* при 100°. Это значение равно примерно частоте столкновений, однако в этом случае наблюдается небольшая энергия активации, 2,0 *ккал/моль*. А если это так, то можно получить, что предэкспоненциальный множитель значительно превышает число столкновений.

Так как число колебательных степеней свободы, участвующих в реакции рекомбинации этильных радикалов, больше, чем для метильных, следует ожидать, что для этой реакции второй порядок будет наблюдаться при значительно меньших давлениях, чем для рекомбинации метильных радикалов. И действительно, Бринтон и Стеси [37] не обнаружили заметного изменения порядка реакции вплоть до давления 0,1 *мм рт. ст.*, причем даже имеются некоторые указания на то, что и при давлении 0,01 *мм рт. ст.* порядок реакции сохранится (что касается метильных радикалов, то заметное изменение порядка обнаружено уже при давлениях, больших 1 *мм рт. ст.*).

Диспропорционирование радикалов

В настоящее время возник значительный интерес к кинетике реакций диспропорционирования различных радикалов, таких, как

$$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6.$$

В случае реакции двух этильных радикалов отношение скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации равно 0,12.

Интересный результат был получен для диспропорционирования радикалов CH_3CD_2, а именно их рекомбинация идет по механизму «голова — хвост»:

$$CH_3CD_2 + H - CH_2CD_2 \rightarrow CH_3CD_2H + CH_2CD_2.$$

Но несколько непонятным в этой реакции является то, что в пределах ошибки опыта ее энергия активации равна нулю, хотя обычно реакции отрыва атомов водорода от C — H-связей идут с энергиями активации, равными по меньшей мере 5 *ккал/моль*, т. е., несмотря на предложенный механизм, обе частицы реагируют как радикалы.

Газофазные реакции с участием ионов [38]

За последние годы появилось много интересных работ по исследованию реакций с участием ионизированных частиц. Известно, что такие процессы играют важную роль в реакциях, протекающих под действием ионизирующей радиации, а также в разряде и пламенах. Они идут также в камерах масс-спектрометров, и исследование в особенности этих последних реакций дает очень много для понимания кинетики ионных реакций, которые рассматриваются здесь очень коротко.

Наиболее важными среди этого класса реакций являются реакции мономолекулярного распада или бимолекулярные реакции ионов с нейтральными молекулами. Примером реакции первого типа является диссоциация положительного иона этана:

$$C_2H_6^+ \longrightarrow CH_3^+ + CH_3,$$
$$C_2H_6^+ \longrightarrow C_2H_5^+ + H.$$

Общая теория таких реакций была развита Эйрингом с сотр. [39]; ее обычно называют *статистической теорией масс-спектров* (STMS). Она аналогична теории Касселя и Райса — Рамспергера для мономолекулярных реакций разложения, но ее рассмотрение требует полуэмпирического подхода.

Некоторые примеры бимолекулярных реакций ионов с нейтральными молекулами представлены в табл. 4. В ней указана также частица, через которую в каждом случае осуществляется передача энергии, и даны константы скоростей реакций и их эффективные сечения. Последняя величина представляет собой квадрат диаметра столкновения σ_{AB}, используемого в теории столкновений [уравнение (20), гл. 21 для объяснения величин констант скоростей реакций, идущих с нулевой энергией активации. Практически все реакции этого типа также протекают без энергии активации; наблюдается очень небольшая зависимость скорости от температуры, и реакция осуществляется при каждом столкновении.

Следует подчеркнуть, что реакции с переносом протона идут в общем в десять раз быстрее, чем такие же реакции с переносом атома водорода; некоторые указания по этому

Таблица 1

Константы скорости и эффективные сечения столкновений для некоторых реакций ионов с молекулами

Реакция	Переходящая частица	Константа скорости, $см^3/молек \cdot сек$	Эффективное сечение реакции, $Å^2$
$H_3^+ + H_2 \longrightarrow H_3 + H$	H^+ или H	$1{,}3 \cdot 10^{-15}$	27,4
$Ar^+ + H_2 \longrightarrow ArH^+ + H$	H	$2{,}1 \cdot 10^{-14}$	14,1
$CH_4^+ + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3$	H^- или H	$5{,}1 \cdot 10^{-14}$	61,0
$CD_4^+ + C_2H_6 \longrightarrow CD_4H^+ + C_2H_5$	H	$6{,}0 \cdot 10^{-13}$	8,1
$CD_4^+ + C_3H_8 \longrightarrow CD_4H^+ + C_3H_7$	H	$3{,}0 \cdot 10^{-13}$	4,0
$N_2^+ + D_2 \longrightarrow N_2D^+ + D$	D	$1{,}1 \cdot 10^{-15}$	86,3
$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH$	H^- или H	$7{,}6 \cdot 10^{-14}$	95,0
$D_2O^+ + H_2 \longrightarrow HD_2O^+ + H$	H	$3{,}9 \cdot 10^{-14}$	63,0
$C_2H_6^+ + D_2O \longrightarrow HD_2O^+ + C_2H_5$	H^+	$4{,}5 \cdot 10^{-15}$	440,0
$H_2^+ + O_2 \longrightarrow HO_2^+ + H$	H^+	$5{,}8 \cdot 10^{-13}$	126,0
$C_5H_{11}^+ + неo\text{-}C_5H_{12} \longrightarrow C_5H_{10}$	H^-	—	14,0
$CD_3^+ + CD_4 \longrightarrow C_2D_5^+ + D_2$	а)	$2{,}2 \cdot 10^{-15}$	161,0
$C_2H_5^+ + C_2H_4 \longrightarrow C_3H_5^+ + CH_4$	а)	$8{,}7 \cdot 10^{-14}$	78,0
$C_2H_4^+ + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_7^+ + H$	а)	$3{,}0 \cdot 10^{-13}$	4,0

а) Реакции конденсации.

поводу, правда без объяснения, имеются в табл. 4. В табл. 4 приведены также некоторые реакции с переносом гидридного иона (H^-). Реакции типа

$$CH_3^+ + CH_4 \longrightarrow C_2H_5^+ + H_2,$$

которые идут не с простой передачей атомов, а со сложной перегруппировкой молекул, принимающих участие в реакциях, обычно называют реакциями *конденсации*.

Определенный интерес представляет природа активированного комплекса в бимолекулярной реакции ионов с молекулами. Важный момент здесь заключается в том, остается ли в активированном состоянии заряд на ионе, и ион и молекула удерживаются вместе силами поляризации, или

имеет место значительная перегруппировка химических связей. Оказывается, наблюдаются оба типа комплексов. В таких реакциях, как

$$CH_4^+ + CD_4 \longrightarrow CH_4D^+ + CD_3,$$

не было обнаружено равномерного распределения дейтерия. А это означает, что ионы в активированном комплексе существенно не затрагиваются. С другой стороны, в реакциях типа

$$CD_4^+ + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4D^+ + D_2 + D$$

наблюдается полный изотопный обмен и образуются следующие ионы: $C_2H_4D^+$, $C_2H_3D_2^+$, $C_2H_2D_3^+$ и $C_2HD_4^+$. Следовательно, реакция осуществляется через образование такого активированного комплекса, в котором произошла существенная перегруппировка. Это наблюдается в тех случаях, когда комплекс соответствует образованию стабильной частицы в соответствии с обычными правилами валентности.

ЗАДАЧИ

1. С помощью простой теории столкновений рассчитайте (в *см*^{3}/*моль·сек*) константу скорости для реакции между иодом и водородом при 500°. Воспользуйтесь следующими численными значениями: 2×10^{-8} *см* для диаметра столкновений и 40,0 *ккал/моль* для энергии активации.

2. Проведите аналогичный расчет для константы скорости реакции разложения иодистого водорода при 556° К. Примите диаметр столкновения и энергию активации равными $3{,}5 \times 10^{-8}$ *см* и 44,0 *ккал/моль* соответственно.

3. Воспользовавшись экспериментальными данными, приведенными в табл. 3 (стр. 113), рассчитайте константу скорости при 200° для реакций

а) $H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$,
б) $CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H$,
в) $CH_3 + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2COCH_3$.

4. Константы скоростей реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ таковы:

T,° К	$k \times 10^{-9}$, *см*^{6}/*моль*^{2}·*сек*
80	86,0
143	16,2
228	5,3
300	3,3

Полагая, что энергия активации близка к 0, рассчитайте с точностью до половины порядка температурную зависимость предэкспоненциального множителя.

5. Для реакции $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ имеются следующие константы скоростей:

T,° К	$k \times 10^{-6}$, *см*^{6}/*моль*^{2}·*сек*
273	5,5
355	27,2
451	182
566	1130

Считая, что предэкспоненциальный множитель обратно пропорционален T^3, рассчитайте энергию активации.

6. Воспользовавшись уравнением Хиншельвуда [26], рассчитайте скорость возбуждения молекулы с молекулярным весом 100 и диаметром столкновений 5Å при 500° К. Пусть энергия возбуждения (E^*) будет равна при этом 45 *ккал*, а число степеней свободы молекулы — 18. Сравните полученный результат с вычисленным по формуле $Ze^{-E^*/RT}$.

7. Вычислите константу скорости реакции второго порядка $H + H \rightarrow H_2$, протекающую при высоких давлениях, полагая энергию активации близкой к 0 и диаметр столкновений, равным 0,74 Å.

8. Вещество с молекулярным весом 50 находится в газообразном состоянии при давлении 100 *мм* и температуре 100°. Рассчитайте по простой теории столкновений [уравнение (15), гл. 2] число столкновений в секунду, испытываемых каждой молекулой. Примите диаметр столкновения равным $2{,}0 \times 10^{-8}$ *см*.

9. Рассчитайте константу скорости второго порядка для реакции рекомбинации метильных радикалов при 200°, полагая, что энергия активации равна нулю, а остальные условия расчета следующие:

а) диаметр столкновения $2{,}0 \times 10^{-8}$, по теории столкновений неупругих шаров;

б) энтропия активации 2,0 *кал/град · моль*, по теории абсолютных скоростей реакций. За стандартное состояние принять 1 *моль/см*^{3}.

10. На основе теории абсолютных скоростей реакций определите температурную зависимость предэкспоненциального множителя для следующих типов превращений:

а) бимолекулярная реакция между атомом и двухатомной молекулой, приводящая к образованию линейного активированного комплекса;

б) тримолекулярная реакция между двумя атомами и двухатомной молекулой, приводящая к нелинейному активированному комплексу, лишенному степеней свободы.

В каждом случае предположите, что колебательная сумма состояний не зависит от температуры.

11. Рассчитайте сумму состояний для линейного активированного комплекса H ... H ... Br, воспользовавшись следующими данными:

а) расстояние H... H равно 1,50 Å; расстояние H...Br равно 1,42 Å;

б) молекула имеет три колебательные частоты: 2340, 460 и 460 $см^{-1}$ (четвертая частота соответствует колебанию вдоль барьера и не требуется для расчета).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bodenshtein M., Z. physik. Chem., **13**, 56 (1894); **22**, 1 (1897); **29**, 295 (1899).
2. Wheeler A., Topley B., Eyring H., J. Chem. Phys., **4**, 178 (1936).
3. Kistiakowsky G. B., J. Chem. Soc., **50**, 2315 (1928).

4. Blagg J. C. L., Murphy G. M., J. Chem. Phys., **4**, 631 (1936).
5. Herschbach D. R., Johnston H. S., Pitzer K. S., Powell R. E., J. Chem. Phys., **25**, 736 (1956).
6. Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., **9**, 645 (1941).
7. Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
8. Herzberg G., Shoosmith J., Can. J. Phys., **34**, 532 (1956).
9. Bywater S., Roberts R., Can. J. Chem., **30**, 773 (1952).
10. Polanyi J. C., J. Chem. Phys., **23**, 1505 (1955); **24**, 493 (1956).
11. Wilson D. J., Johnston H. S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 29 (1957).
12. Hill T. L., J. Chem. Phys., **17**, 503 (1949).
13. Steacie E. W. R., Atomic and Free Radical Reactions, Reinhold Publishing Co., New York, 1954.
14. Kutschke K. O., Steacie E. W. R. в книге «Vistas in Free Radical Chemistry», Pergamon Press, 1959, p. 162.
15. Trautz M., Z. Elektrochem., **22**, 104 (1916); Trautz M., Delal V. P., Z. anorg. Chem., **102**, 149 (1918).
16. Bodenshtein M., Z. Phys. Chem., **100**, 118 (1922).
17. Gershinowitz H., Eyring H., J. Am. Chem. Soc., **57**, 985 (1935).
18. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948; Laidler K. J., Chemical Kinetics, McGraw-Hill, New York, 1950, p. 98—101.
19. Perrin J., Ann. phys. (9), **11**, 1 (1919).
20. Lindemann F. A., Trans. Faraday Soc., **17**, 598 (1922).
21. Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc., **A113**, 230 (1927).
22. Kassel L. S., J. Phys Chem., **32**, 225 (1928); Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, ch. 5, Reinhold, New York, 1932.
23. Rice O. K., Ramsperger H. C., J. Am. Chem. Soc., **49**, 1617 (1927); **50**, 617 (1928).
24. Slater N. B., Theory of Unimolecular Reactions, Cornell University Press, 1959.
25. Gill E. K., Laidler K. J., Proc. Roy. Soc., **A250**, 121 (1959); Laidler K. J., Wojciechowski B. W., Chem. Soc. Special Publication, No. 16, p. 32 (1962).
26. Pritchard H. O., Sowden R. G., Trotman-Dickenson A. F., Proc. Roy. Soc., **A217**, 563 (1953).
27. Slater N. B., Proc. Roy. Soc., **A218**, 224 (1953).
28. Weston R. E., J. Chem. Phys., **26**, 975 (1957); Chesick J. P., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3277 (1960).
29. Johnston H. S., J. Chem. Phys., **19**, 663 (1951).
30. Giguère P. A., Liu I. D., Can. J. Chem., **35**, 283 (1957); Lorst W., Can. J. Chem., **36**, 1308 (1958); Hoare D. E., Protheroe J. B., Walsh A. D., Trans. Faraday Soc., **55**, 548 (1959).
31. Frey H. M., Kistiakowsky G. B., J. Am. Chem. Soc., **79**, 6373 (1957); Knox J. H., Trotman-Dickenson A. F., Chem. and Ind., **1039** (1957).

32. Butler J. W., Kistiakowsky G. B., J. Am., Chem. Soc., **82**, 759 (1960).
33. Rabinowitch B. S., Diesen R. V., J. Chem. Phys., **30**, 735 (1959).
34. Dodd R. E., Steacie E. W. R., Proc. Roy. Soc., **A223**, 283 (1954).
35. Kistiakowsky G. B., Roberts E. K., J. Chem. Phys., **21**, 1637 (1953).
36. Shepp A., Kutschke K. O., J. Chem. Phys., **26**, 1020 (1957).
37. Brinton R. K., Steacie E. W. R., Can. J. Chem., **33**, 1840 (1955).
38. См. обзор: Lampe F. W., Franklin J. L., Field F. H., Kinetics of the reactions of ions with molecules, в сборнике «Progress in Reaction Kinetics» под ред. G. Porter, Pergamon Press, 1961.
39. Rosenstock H. M., Wallenstein M. B., Wahrhaftig A. L., Eyring H., Proc. Nat. Acad. Sci., **38**, 667 (1952); Eyring E. M., Wahrhaftig A. L., J. Chem. Phys., **34**, 23 (1961).

ГЛАВА 4

Сложные газофазные реакции

Из всех газофазных реакций, кинетика которых изучена к настоящему времени, процент элементарных реакций очень невелик. Большинство их имеет четко разграниченные стадии, каждая из которых является элементарной реакцией. Часто в качестве промежуточных соединений в газофазных реакциях выступают атомы и свободные радикалы, но иногда и более стабильные частицы.

Существуют различные экспериментальные приемы для доказательства сложности механизма протекающей реакции. Один из них — отсутствие соответствия между стехиометрическим и кинетическим уравнениями реакций. Так, например, стехиометрическое уравнение взаимодействия хлористого иода с водородом выглядит следующим образом:

$$2ICl + H_2 = I_2 + 2HCl.$$

Если бы реакция проходила в одну элементарную стадию, то можно было бы наблюдать второй порядок по хлористому иоду и первый по водороду. Но вместо этого скорость реакции подчиняется такому уравнению [1]:

$$v = k\,[ICl]\,[H_2]. \qquad (1)$$

Это указывает, что сначала идет медленный процесс

$$ICl + H_2 \longrightarrow HI + HCl,$$

за которым следует быстрая реакция

$$HI + ICl \longrightarrow HCl + I_2.$$

Скорость полного превращения определяется первой медленной стадией, которую называют стадией, определяющей скорость реакции. Другой пример: реакция термического разложения ацетальдегида идет в соответствии со следующим стехиометрическим уравнением:

$$CH_3CHO = CH_4 + CO.$$

Однако вместо первого обнаружен полуторный порядок по ацетальдегиду, т. е. скорость реакции подчиняется уравнению

$$v = k\,[CH_3CHO]^{3/2}. \qquad (2)$$

Все эти явления будут объяснены ниже при рассмотрении механизмов реакций, идущих с участием свободных радикалов.

Для реакций, в которых не принимают участия атомы или свободные радикалы, часто находят, что их кинетика проще, чем можно было бы ожидать из стехиометрического уравнения. Причина этого состоит в том, что вероятность протекания реакции понижается с повышением ее порядка; например, реакция, осуществляющаяся при столкновении трех молекул, менее вероятна, чем двух. Вероятность одновременного столкновения четырех молекул очень низка, и элементарные реакции четвертого порядка неизвестны. А потому реакции, стехиометрия которых включает более трех молекул, обычно протекают по стадиям через две или более низкомолекулярные реакции.

Сложное уравнение для скорости реакции или уравнение, не соответствующее стехиометрии реакции, указывают на сложный механизм взаимодействия. Противоположное утверждение, однако, было бы неправильным; не каждая реакция, кинетика которой проста и соответствует стехиометрии, является элементарной. Хорошим примером в данном случае может служить реакция разложения этана, для которой стехиометрическое уравнение является чрезвычайно простым:

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2.$$

Действительно, в некотором интервале температур и давлений эта реакция ведет себя как простая реакция первого порядка. На основании этого одно время считали, что отщепление молекулы водорода происходит в одну элементарную стадию. Однако, как теперь доказано, в реакционной системе присутствуют атомы водорода, метильные и этильные радикалы, и механизм реакции — свободно-радикальный. Благодаря некоторым деталям этого механизма, которые обсуждаются ниже, кинетика реакции подчиняется закону первого порядка, несмотря на сложность ее механизма.

Обнаружение и оценка концентрации атомов и радикалов в реакционной системе [2]

Вышеуказанное делает ясной необходимость развития методов обнаружения атомов и радикалов и оценки их концентраций при изучении кинетики газофазных реакций. В настоящее время имеется довольно значительное число таких методов, рассматриваемых ниже. Основные методы следующие:

1) метод удаления зеркал;
2) спектроскопические методы;
3) электронный парамагнитный резонанс;
4) калориметрия;
5) методы, основанные на разности масс (масс-спектрометрия и метод щели Вреде);
6) химические методы.

Метод удаления зеркала

Широко используется метод обнаружения свободных радикалов путем удаления ими металлических зеркал, разработанный на основе работ Панета и Гофедица [3]. Эти исследователи пропускали струю водорода при низком давлении через охлажденный сосуд, содержащий тетраметилсвинец. Это делалось с целью насытить водород парами тетраметилсвинца. Как видно из рис. 28, струя водорода далее проходила через трубку, один конец которой нагревался. Тетраметилсвинец разлагался в нагретой части трубки, и пятно свинца, или «свинцового зеркала», отлагалось на ее внутренней поверхности. Затем было обнаружено, что, если трубку нагревать выше зеркала, пятно свинца постепенно исчезает и перемещается ближе ко второму горячему месту. Этот результат объяснили тем, что при нагревании тетраметилсвинца образуются свободные метильные радикалы:

$$Pb(CH_3)_4 \longrightarrow Pb + 4CH_3.$$

Радикалы, образовавшиеся около второго горячего места, частично пролетают вдоль трубки по направлению к первому зеркалу, где они реагируют со свинцом, вновь образуя тетраметилсвинец. Скорость исчезновения зеркала сни-

жается с увеличением расстояния между горячими частями реакционной трубки. Это происходит за счет того, что радикалы на более длинном пути получают большую возможность прорекомбинировать.

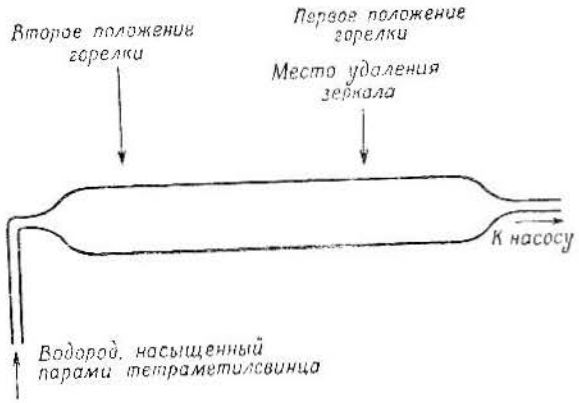


Рис. 28. Удаление зеркала метильными радикалами. Схема опыта Панета и Гофедица.

Этот метод обнаружения свободных радикалов был значительно усовершенствован Райсом, Джонстоном и Еверингом [4], использовавшими в качестве носителей конденсирующиеся газы; эти газы после прохождения над зеркалом могли вымораживаться жидким воздухом, таким образом отпадала необходимость в насосах с высокой скоростью откачки. Райс и его сотрудники применили описанный метод во многих случаях для обнаружения свободных радикалов в диссоциирующих газах.

В качестве зеркал использовались различные металлы, причем наблюдалась некоторая их селективность [5]. Так, метиленовые радикалы CH_2 реагируют с теллуром и селеном, но не взаимодействуют с цинком и свинцом, однако последние реагируют с алкильными радикалами. При удалении теллурового зеркала метильными радикалами образуется $Te(CH_3)_2$, а метиленовые радикалы дают $Te = CH_2$. Анализ продуктов реакции с различными зеркалами позволяет установить природу радикалов. Этим методом были обнаружены также атомы водорода.

Метод зеркал сыграл очень большую роль на ранней стадии развития химии органических свободных радикалов, так как с его помощью было установлено наличие радикалов во многих реакциях. Теперь этот метод уступил место более современным и надежным.

Спектроскопические методы [6]

Для обнаружения и оценки количества атомов и свободных радикалов в реакциях использовались как эмиссионная, так и абсорбционная спектроскопия. Эмиссионные спектры наиболее употребительны для исследования реакций в пламенах. Абсорбционная спектроскопия широко используется в методах импульсного фотолиза, при котором образуются высокие концентрации свободных радикалов; при исследовании реакций термического разложения эти методы почти не используются, так как концентрации свободных радикалов при этом очень низки.

В настоящее время для идентификации радикалов, и особенно атомов, широко используются косвенные спектроскопические методы. Наличие атомов кислорода, например, может быть обнаружено введением в реакцию окиси азота [7]; при этом образуется желто-зеленое свечение благодаря тому, что в системе появляются возбужденные молекулы NO_2:

$$O + NO \longrightarrow NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu.$$

Возможности применения этого метода будут рассмотрены ниже в связи с химическими методами оценки концентрации атомов.

По спектрам поглощения окиси азота [8] была сделана количественная оценка концентрации атомов кислорода и азота. В случае атомов кислорода метод состоит в том, что в систему добавляется NO_2 в количестве, достаточном, чтобы погасить вызванное ими слабое послесвечение; каждый атом кислорода, присутствующий в системе, образует молекулу окиси азота

$$O + NO_2 \longrightarrow NO + O_2,$$

концентрация которой измеряется спектроскопически. Существуют и некоторые другие косвенные спектроскопические

методы; большинство из них преимущественно применяется для обнаружения атомов и свободных радикалов в пламенах.

Электронный парамагнитный резонанс [9]

Принцип метода состоит в том , что энергетические уровни таких частиц, как атомы и свободные радикалы, содержащие неспаренные электроны, расщепляются в сильном магнитном поле. Для этого атомы или радикалы помещают в кварцевой трубке между полюсами магнита перпендикулярно к волноводу; радиочастотная мощность генерируется магнетроном или клистроном, для измерения поглощения ее образцом применяется кристаллический детектор.

Так как величина абсорбции зависит от количества неспаренных электронов, этот метод может быть применен для измерения концентрации радикалов. Разным частицам соответствуют различные области спектра поглощения, поэтому можно идентифицировать природу атомов и свободных радикалов.

На основании этого метода было доказано наличие в реакциях таких атомов, как N и O, и радикалов CH_3, CH_2OH, ароматических и других частиц, имеющих неспаренные электроны.

Калориметрия

Для определения количества атомов и свободных радикалов в реакциях иногда пользуются калориметрическими методами, но они страдают некоторой громоздкостью. Часть из этих трудностей можно преодолеть с помощью так называемого метода «каталитических проб», который описан и с успехом применен Гривсом и Линнетом [10]. Проведена также работа с использованием изотермического калориметра [11].

Масс-спектрометрия [12]

В настоящее время для идентификации и определения количеств свободных радикалов в реакциях часто используют масс-спектрометр. Первые работы в этой области были

сделаны Элтентоном [13], который обнаружил органические свободные радикалы в реакциях разложения органических соединений. Он доказал существование метильных и этильных радикалов в реакции разложения этана и метилена в реакции распада диазометана. Позднее было проведено много аналогичных работ, в которых этим методом было доказано существование в реакциях термического разложения более шестидесяти различных радикалов; были обнаружены OH, CH_2, CH_3, C_2H_5, CHO, CH_3CO и $CH_2 = CH$. Такие радикалы, как HO_2, были найдены в некоторых бимолекулярных реакциях.

К сожалению, концентрация свободных радикалов в реакциях термического разложения в условиях обычного кинетического эксперимента слишком мала, чтобы можно было определять её масс-спектрометрически. Это можно сделать, лишь проводя реакции при повышенных температурах, когда их концентрация заметно возрастает.

В некоторых случаях изучалась кинетика реакций, протекавших в камере масс-спектрометра. Так, например, Лоссинг и Брайс с сотр. [14] исследовали реакцию, в которой к струе метильных радикалов подмешивалась окись азота; при этом были обнаружены следующие продукты реакции: NH_3, H_2O, HCN, CO, N_2, CH_3CN и CH_3NO.

Щель Вреде

Другой метод, основанный на разности масс частиц с использованием диффузии их через тонкую щель, изобретен Вреде; детальное описание этого метода и конструкции прибора дано в работе [15]. Принцип прибора состоит в том, что атомы или свободные радикалы диффундируют через отверстие в небольшой объем, в котором они рекомбинируют на каком-либо катализаторе; в результате наблюдается скачок давления, который и измеряют. По величине этого скачка можно судить о концентрации атомов и радикалов. Метод щели Вреде употребляется только при работе с чистыми газами.

Улавливание свободных радикалов [16]

За последние годы проведено много работ с «улавливанием» свободных радикалов. Этот метод заключается в том,

что реакционная смесь проходит над поверхностью, охлаждаемой, например, жидким воздухом. Твердое вещество, конденсирующееся при этом, часто бывает ярко окрашено, и в нем с помощью различных методов, таких, как масс-спектрометрия или метод электронного парамагнитного резонанса, можно определить наличие свободных радикалов.

Методом «ловушек» обнаружены H, O, N, NH_2, OH, HO_2, HNO, CH_3 и некоторые другие небольшие органические радикалы. Однако этот метод не дает возможности определять концентрацию свободных радикалов.

Химические методы

Высокая реакционная способность свободных радикалов также позволяет применять разнообразные методы для их определения. Так, часто для установления наличия атомов водорода в систему вводят окиси металлов. С этой же целью используют и пары иода, которые с атомами водорода образуют иодистый водород, а со свободными алкильными радикалами — иодистые алкилы.

Концентрацию атомов водорода можно определить, вводя в реакционную систему *пара*-водород и следя за скоростью реакции

$$H + n\text{-}H_2 \longrightarrow o\text{-}H_2 + H.$$

Недостатком этого метода является то, что конверсия водорода катализируется также и парамагнитными веществами, например другими радикалами, которые могут присутствовать в системе. Для определения концентрации атомов D и H можно, кроме того, использовать и обменные реакции

$$H + D_2 \longrightarrow HD + D$$

и

$$D + H_2 \longrightarrow HD + H.$$

Концентрация атомов кислорода была измерена с помощью реакции

$$(1) \quad O + NO_2 \longrightarrow O_2 + NO.$$

Определяя количество образовавшейся окиси азота в избытке NO_2, можно оценить концентрацию атомов

кислорода. Имеется другой вариант метода [17], в котором используется реакция

$$(2) \quad O + NO \longrightarrow NO_2 + h\nu.$$

Если небольшое количество NO_2 подмешивается к струе атомов кислорода, то в системе по реакции (1) образуется окись азота, которая далее реагирует по реакции (2), с образованием желто-зеленого послесвечения. Если медленно повышать количество NO_2, то окиси азота образуется больше, но кислорода на следующую реакцию остается меньше; наконец, в какой-то момент свечение гаснет, и здесь скорость подачи двуокиси азота равна концентрации атомов кислорода. Такого рода эксперименты обычно называют *титрованием в газовой фазе*. Подобный метод используется для определения концентрации атомов азота.

Окись азота является индикатором на свободные радикалы. Применение NO основано на исследовании ее ингибирующего действия на реакции распада органических соединений. Интерпретация этого приема связана с некоторыми трудностями, которые будут рассмотрены позже (стр. 181).

Рассмотрение области постоянной скорости реакции

После того как доказано наличие в реакционной системе атомов и свободных радикалов, необходимо выписать элементарные реакции, предположительно протекающие в системе, а затем показать, что кинетика всей реакции действительно описывается с помощью этих элементарных реакций.

В некоторых случаях бывают известны значения констант скоростей и энергий активации предполагаемых элементарных реакций; тогда необходимо установить, что полная кинетика процесса согласуется с этими значениями.

В качестве примера можно рассмотреть реакцию термического разложения этана, которую прежде считали реакцией первого порядка. Промежуточными продуктами этой реакции являются, как известно, атомы водорода, метильные и этильные радикалы. Задача состоит в том, чтобы предложить такой механизм реакции, который включал бы реакции названных радикалов и одновременно объяснял, почему реакция подчиняется закону первого порядка.

Самая непрочная связь в молекуле этана — связь углерод—углерод, поэтому следует ожидать, что распад начнется с реакции

$$(1)\quad C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2CH_3.$$

Как известно, метильные радикалы отрывают атомы водорода от этана, и эта реакция имеет низкую энергию активации (11,2 *ккал/моль*). Образующийся этильный радикал распадается на этилен и атом водорода:

$$(2)\quad CH_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5,$$

$$(3)\quad C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H.$$

Атом водорода может с такой же легкостью, как и метильный радикал, отрывать водородные атомы от этана

$$(4)\quad H + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H_5.$$

Наконец, следует выписать реакции, по которым радикалы уходят из системы. Существует несколько таких возможностей, и, как дальше будет видно, путь, по которому радикалы уводятся, в основном зависит от условий эксперимента; так, например, может идти следующий процесс:

$$(5)\quad 2C_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}.$$

Предложенная схема реакции состоит из пяти элементарных стадий, некоторые свойства которых рассматриваются ниже. Реакцию (1), с которой начинается процесс, обычно называют *инициирующей* стадией. При обычных экспериментальных условиях эта реакция является реакцией второго порядка; последнее означает, что при низких давлениях реакция мономолекулярна. Реакции (3) и (4) известны как реакции *продолжения цепи*; легко видеть, что обе реакции не вносят почти никаких изменений в концентрацию атомов водорода и этильных радикалов. Если эта пара следующих друг за другом реакций повторяется многократно, пока этильный радикал не израсходуется каким-либо способом, то небольшой запас радикалов может вызвать разложение многих молекул этана. Процессы, обладающие таким свойством, называют *цепными* реакциями. Реакция (2) относится к реакциям продолжения цепей, хотя и из образовавшихся этильных радикалов не регенерируются снова метильные; в этой реакции просто идет превращение одних радикалов в другие, метильных в этильные. Реакция (5) — реакция *обрыва цепей*.

Итак, задача состоит в том, чтобы, учитывая все пять элементарных реакций, объяснить первый порядок всего процесса. Этилен образуется по реакции (3) и скорость ее

$$v = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_3[C_2H_5]. \qquad (3)$$

Можно вывести выражение для концентрации $[C_2H_5]$ через концентрацию реагирующего этана. Для этого сначала записываются дифференциальные уравнения накопления метильных и этильных радикалов и атомов водорода:

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[C_2H_6]^2 - k_2[CH_3][C_2H_6], \qquad (4)$$

$$\frac{d[C_2H_5]}{dt} = k_2[CH_3][C_2H_6] - k_3[C_2H_5] + k_4[H][C_2H_5] - k_5[C_2H_5]^2, \qquad (5)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_3[C_2H_5] - k_4[H][C_2H_6]. \qquad (6)$$

Исключив из этих трех выражений $[CH_3]$ и $[H]$, можно получить дифференциальное уравнение, которое содержит $[C_2H_5]$, $[C_2H_6]$, время и пять констант скоростей. Однако, к сожалению, не существует общих методов решения таких сложных дифференциальных уравнений, хотя численные решения могут быть получены, если известны значения констант скоростей и концентрация этана.

Между тем можно получить весьма удовлетворительное приближение, воспользовавшись так называемым *методом стационарных концентраций*. Метод основан на предположении, что концентрация таких промежуточных соединений, как атомы и свободные радикалы, находящихся в системе в незначительных количествах, не изменяется в ходе реакции. Концентрации их в начале реакции равны нулю, но уже через несколько секунд достигают постоянного значения. Бо́льшая часть кинетических измерений проводится в той стадии реакции, когда скорость ее устанавливается и не меняется в течение некоторого времени. Эту стадию реакции называют *стационарной стадией* или *областью постоянной ско-*

рости реакции. Специальная высокоскоростная техника, которая рассматривалась в первой главе, позволила в некоторых случаях исследовать предварительную стационарную стадию, или *переходную фазу*, реакции; в этих случаях решаются дифференциальные уравнения без учета принципа о стационарных концентрациях, как приходится поступать, если имеются данные только о стадии постоянной скорости реакции.

Если, однако, пользуются методом стационарных концентраций, то уравнения (4), (5) и (6) переходят в следующие выражения:

$$k_1[C_2H_6]^2 - k_2[CH_3][C_2H_6] = 0, \quad (7)$$

$$k_3[C_2H_5] - k_4[H][C_2H_6] = 0, \quad (8)$$

$$k_2[CH_3][C_2H_6] - k_3[C_2H_5] + k_4[H][C_2H_6] - k_5[C_2H_5]^2 = 0. \quad (9)$$

Теперь имеются три уравнения с тремя неизвестными ($[CH_3]$, $[H]$ и $[C_2H_5]$), которые можно решать. Такого рода выражения можно написать для стадии постоянной скорости любой реакции и, таким образом, для концентрации каждого атома и радикала, как много бы их ни присутствовало в системе, и эту систему уравнений можно решить. Правда, иногда при решении встречаются алгебраические затруднения.

В данном случае решение достаточно простое, а именно решим уравнение (7) относительно $[CH_3]$:

$$[CH_3] = \frac{k_1}{k_2}[C_2H_6]. \quad (10)$$

Сложив уравнения (8) и (9), получаем

$$k_2[CH_3][C_2H_6] - k_5[C_2H_5]^2 = 0 \quad (11)$$

и, подставив в это выражение уравнение (10), приходим к следующему равенству:

$$k_1[C_2H_6]^2 - k_5[C_2H_5]^2 = 0, \quad (12)$$

откуда

$$[C_2H_5] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]. \quad (13)$$

Воспользовавшись уравнением (3), для скорости реакции можно получить

$$v = k_3\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]. \quad (14)$$

Таким образом, выбранная схема реакции действительно приводит к заключению, что реакция подчиняется первому порядку, хотя механизм ее достаточно сложен. Слабые изменения в механизме реакции, например изменение механизма обрыва цепей, приводят к изменению общего порядка реакции. Следует подчеркнуть, что самые различные механизмы могут дать одинаковый порядок реакции; поэтому нужно не только показать, что предложенный механизм соответствует кинетике реакции, но и подтвердить его другими способами. Это обсуждается ниже на частных примерах.

Некоторые неорганические реакции

Реакция водорода с бромом

Из газофазных реакций, протекающих по сложному механизму, наиболее понятна реакция между водородом и бромом. Эта реакция идет по следующему стехиометрическому уравнению:

$$H_2 + Br_2 = 2HBr.$$

Но в отличие от аналогичной реакции водорода с иодом это не является простым бимолекулярным процессом. Впервые термическая реакция $H_2 + Br_2$ была изучена Боденштейном и Линдом [18] в интервале температур 205—302° и давлении около 1 *атм*. Они нашли следующий эмпирический закон, отражающий зависимость скорости реакции от концентрации реагентов:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \dfrac{[HBr]}{m[Br_2]}}. \quad (15)$$

Здесь k и m — константы; последняя равна примерно 10 и не зависит от температуры. Из уравнения видно, что реакция ингибируется бромистым водородом, продуктом реакции, но этому ингибированию противодействует исходный реагент — бром.

Боденштейн и Линд высказали предположение, что корневая зависимость скорости реакции от концентрации, возможно, указывает на какую-то роль атомов брома в реакции.

Однако полное описание реакции было дано лишь в 1919 г., когда Христиансен [19], Герцфельд [20] и Поляньи [21] одновременно предложили правильный механизм этой реакции, впервые применив для доказательства метод стационарных концентраций, реакции, показав, что выведенное уравнение действительно соответствует эмпирическому выражению для скорости.

Они предложили следующую схему реакций:

$$(1)\quad Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br,$$

$$(2)\quad Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H,$$

$$(3)\quad H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br,$$

$$(4)\quad H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br,$$

$$(5)\quad 2Br \xrightarrow{k_5} Br_2.$$

Здесь переносчиками цепей служат атомы водорода и брома. Реакции (1) и (5) — реакции инициирования и обрыва цепей соответственно. Реакции (2) и (3) — реакции продолжения цепей, так как они не приводят к изменению концентрации атомов. Реакция (4) – это реакция особого типа, которая введена специально для объяснения ингибирующего влияния бромистого водорода. То обстоятельство, что в этой реакции идет конкуренция между молекулами бромистого водорода и брома за реакцию с атомами водорода, и объясняет противодействие молекул брома ингибирующему влиянию бромистого водорода.

Скорость образования бромистого водорода равна

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr]. \qquad (16)$$

Нужно выразить концентрации H и Br через концентрации начальных и исходных продуктов. Это можно сделать, воспользовавшись методом стационарных концентраций для [H] и [Br]. Соответствующие уравнения таковы:

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2 = 0. \qquad (17)$$

и

$$\frac{d[H]}{dt} + k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] = 0. \qquad (18)$$

Сложив уравнения (17) и (18), получаем

$$2k_1[Br_2] - 2k_5[Br]^2 = 0, \qquad (19)$$

откуда следует, что

$$[Br] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2}. \qquad (20)$$

Введение последнего выражения либо в уравнение (17), либо в уравнение (18) дает

$$[H] = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}. \qquad (21)$$

Подставив выражения для [H] и [Br] в уравнение (16), после некоторых сокращений приходим к выражению для скорости образования HBr:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \qquad (22)$$

Это уравнение в точности соответствует эмпирическому уравнению (15) с k, равным $2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$, и m, равным k_3/k_4.

На примере этой реакции проявляется важность механизма реакций обрыва и инициирования цепей. Как видно из уравнения (20), концентрация атомов брома не зависит от присутствия водорода, так как отношение k_1/k_5 представляет собой просто константу равновесия реакции диссоциации $Br_2 \rightleftarrows 2Br$. Это не является необходимым свойством цепных реакций, для которых концентрация атомов и радикалов часто сильно отличается от равновесного значения.

Например, в реакции разложения этана концентрация этильных радикалов значительно выше, чем это требуется по равновесию $C_2H_6 \rightleftarrows H + C_2H_5$.

Тот факт, что атомы брома находятся в равновесии с молекулами брома, имеет своим следствием то, что концентрация атомов брома (и, следовательно, концентрация атомов водорода и скорость реакции) не будет зависеть от катализаторов, которые влияют на *скорость* образования атомов брома, потому что, как известно, катализаторы не могут повлиять на константу равновесия. Аналогично и

природа и форма поверхности реакционного сосуда также не оказывают влияния на скорость реакции, как и было обнаружено в этом случае. Присутствие третьего тела, способного ускорить образование атомов, также не оказывает влияния на их концентрацию. Для такой простой молекулы, как молекула брома, обладающей лишь одной колебательной степенью свободы, реакция диссоциации непременно будет иметь второй порядок; можно записать, что

$$(1') \quad Br_2 + M \xrightarrow{k_2'} 2Br + M.$$

Здесь третье тело M может быть молекулой брома. Однако в таком случае реакцию (5) следует записать так:

$$(5') \quad 2Br + M \xrightarrow{k_5'} Br_2 + M.$$

Тогда в соответствующие уравнения для стационарных концентраций вместо k_1 войдет $k_1'[M]$ и вместо k_5 — k_5' M. В уравнении для скорости взамен k_1/k_5 получим k_1'/k_5'. Последнее отношение тоже в свою очередь является константой равновесия. Итак, полученное выше уравнение для скорости действительно справедливо, и посторонние газы не оказывают влияния на скорость реакции. Это подтверждается на опыте.

Предложенный механизм реакции был подтвержден тщательным изучением индивидуальных стадий, а также исследованием фотохимической реакции. Механизм последней реакции отличается от термической лишь стадией инициирования, которая осуществляется при взаимодействии молекулы брома с фотоном

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2Br.$$

Реакция водорода с хлором

Здесь рассматривается только термическая реакция, хотя хлор с водородом аналогично брому реагирует также и фотохимически. Механизм этой реакции не так ясен, как механизм реакции брома с водородом, и гораздо большее число элементарных реакций приобретает серьезное значение. Рассмотрение схемы реакции по методу стационарных концентраций приводит только к приблизительному описанию кинетики процесса.

Термическая реакция хлора с водородом идет с измеримыми скоростями около 200°, кинетика этой реакции изучалась многими исследователями. Скорость реакции сильно зависит от наличия кислорода и максимальна при полном его отсутствии. Такого влияния кислорода на реакцию водорода с бромом не обнаружено.

Скорость термической реакции приблизительно описывается следующим уравнением:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{k[H_2][Cl_2]^2}{m[Cl_2] + [O_2]([H_2] + n[Cl_2])}, \qquad (23)$$

где k, m и n — константы. Скорость реакции полностью зависит от размеров и формы реакционного сосуда и природы поверхности. Механизм [22], который дает сравнительно хорошую интерпретацию эмпирической зависимости, таков:

$$(1) \quad Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Cl + M,$$
$$(2) \quad Cl + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H,$$
$$(3) \quad H + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl,$$
$$(4) \quad H + O_2 \xrightarrow{k_4} HO_2,$$
$$(5) \quad Cl + O_2 \xrightarrow{k_5} ClO_2,$$
$$(6) \quad Cl + X \xrightarrow{k_6} ClX.$$

Здесь M — некоторое тело (которым может быть и поверхность реакционного сосуда), влияющее на диссоциацию молекул хлора, а X — некоторое тело, уводящее атомы хлора. При полном отсутствии кислорода [23] реакция

$$2Cl \longrightarrow Cl_2$$

не играет существенной роли в обрыве цепей. Пренебрегая некоторыми малыми членами, из вышеприведенной схемы реакции можно получить выражение для скорости процесса, примерно соответствующее эмпирическому уравнению.

Для определения степени влияния на реакцию стенок реакционного сосуда Пиз [24] провел опыты в обычном реакционном сосуде и в заполненных сосудах, имеющих раз-

ное отношение поверхности к объему. Если цепи зарождаются на поверхности и обрываются в газовой фазе, то увеличение поверхности сосуда должно привести к возрастанию скорости реакции, и, напротив, если они начинаются в газовой фазе и обрываются на стенках, скорость реакции должна уменьшиться. С другой стороны, если и образование и рекомбинация атомов происходят в газовой фазе или на стенках, изменение величины поверхности не окажет влияния на скорость реакции. Рассмотрим, что наблюдается в случае реакции в отсутствие кислорода; площадь поверхности слабо влияет на скорость, а это указывает на то, что цепи могут зарождаться и гибнуть в газовой фазе или на поверхности. Напротив, в избытке кислорода большая часть цепей должна будет обрываться в газовой фазе. Пиз провел исследования влияния поверхности в присутствии кислорода и действительно нашел, что упаковка сосуда резко увеличивает скорость реакции. На основании этого он сделал вывод, что цепи зарождаются на поверхности. При малых добавках кислорода и в его отсутствие обрыв цепей идет также преимущественно на поверхности.

Сравнение реакций водорода с различными галогенами

Термические реакции водорода с хлором, бромом и иодом, как было уже указано, сильно различаются кинетически; реакция водорода с иодом — молекулярная, тогда как другие реакции — свободно-радикальные. Различия в кинетике реакций водорода с хлором и бромом стали ясны из рассмотренных выше механизмов, основная разница между которыми заключается:

1) в наличии реакции $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ и в отсутствии реакции $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ и

2) в различных механизмах обрыва цепей; реакция $Br + Br \rightarrow Br_2$, предполагаемая для брома, и три реакции $H + O_2$, $Cl + O_2$ и $Cl + X$ для хлора.

Разницу между этими реакциями можно объяснить различиями между энергиями активации индивидуальных реакций, значения которых представлены в табл. 5.

Энергия активации молекулярной реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ равна 40 *ккал/моль*. Для того чтобы реакция шла по механизму, включающему взаимодействие атомов, необходимо, чтобы начальной стадией была реакция $^1/_2I_2 \rightarrow I$, энергия активации которой по меньшей мере равна 17 *ккал/моль*. За этой реакцией должна следовать другая, $I + H_2 \rightarrow HI + H$, для которой требуется 40 *ккал/моль*. Таким образом, этого количества энергии активации (57 *ккал/моль*) более чем достаточно, чтобы реакция предпочла молекулярный механизм. Иначе обстоит дело с хлором и бромом; в случае брома начальная стадия требует 23 *ккал/моль* и следующая — 18 *ккал/моль*, всего получается 41 *ккал/моль*; это значительно меньше того количества, которое необходимо для молекулярного механизма.

Таблица 5

Энергии активации для реакций водорода с галогенами

Реакция	Энергия активации, *ккал/моль*		
	Cl	Br	I
$H_2 + Y_2 \rightarrow 2HY$	50[а]	45[а])	40
$^1/_2Y_2 \rightarrow Y$	28	23	17
$Y + H_2 \rightarrow YH + H$	6,0	17,6	34,2
$H + Y_2 \rightarrow HY + Y$	2—3,6	1,2	0
$H + HY \rightarrow H_2 + Y$	5,0	1,2	1,5

[а]) Рассчитано квантовомеханическим методом [25].

Разница в энергиях активации является также причиной того, что роль реакции $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ невелика по сравнению с реакцией $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$, что видно из табл. 5. Реакция $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ имеет энергию активации 5 *ккал/моль*, и ее скорость по сравнению с реакцией $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$, требующей 2 *ккал/моль*, пренебрежимо мала. Соответствующие реакции с бромом имеют очень близкие энергии активации (1,2 *ккал/моль*).

Реакция $H + O_2$ очень важна в реакции с хлором, так как ее скорость составляет двенадцатую часть * от скорости реакции $H + Cl_2$.

* Ее энергия активации на 2 *ккал/моль* ниже, но она требует участия третьей частицы.

Скорость реакции $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ гораздо выше, чем скорость реакции $H + O_2 \rightarrow HO_2$. Поэтому в реакции водорода с бромом обрыв цепей осуществляется в основном по реакции $2Br \rightarrow Br_2$, в то время как в реакции с хлором в присутствии кислорода превалирует обрыв на кислороде.

Разложение озона

Реакция термического разложения озона изучалась многократно, и при объяснении ее механизма встречались значительные трудности. Одно из осложнений состояло в том, что на стенке и в объеме реакция идет с одинаковой скоростью, и эти процессы трудно разделить. Чэпмен и сотр. [26] изучили реакцию разложения озона в избытке кислорода и нашли, что эта реакция имеет второй порядок по озону. Джэн [27] в свою очередь показал, что скорость реакции обратно пропорциональна концентрации кислорода, и для объяснения этого явления предложил следующий механизм:

$$(1)\quad O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} O_2 + O,$$

$$(2)\quad O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2.$$

Однако теперь известно, что такая простая молекула, как молекула озона, всегда, кроме очень высоких давлений, должна распадаться по реакции второго порядка, поэтому Бенсон и Эксуорси [28] несколько модифицировали механизм, предложенный Джэном:

$$(1)\quad O_3 + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} O_2 + O + M,$$

$$(2)\quad O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2.$$

Применив к этому механизму метод стационарных концентраций, можно вывести уравнение для концентрации атомов кислорода

$$k_1 [O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] - k_2 [O][O_3] = 0, \qquad (24)$$

откуда следует, что

$$[O] = \frac{k_1 [O_3][M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2 [O_3]}. \qquad (25)$$

Скорость разложения озона описывается следующим выражением:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1 [O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] + k_2 [O][O_3]. \qquad (26)$$

Подстановка уравнения (25) в уравнение (26) дает такое выражение для скорости

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2 [M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2 [O_3]}. \qquad (27)$$

Работая с озоном, концентрированным и разбавленным кислородом, Бенсон и Эксуорси получили дополнительные кинетические результаты и нашли, что во всех случаях данные соответствуют предложенному ими уравнению. Как видно, уравнение (27) легко объясняет тот факт, что скорость реакции обратно пропорциональна концентрации кислорода при достаточном его количестве в реакционной смеси, а также и второй порядок реакции.

Из данных Бенсона и Эксуорси следует, что эта реакция не должна быть цепной; здесь отсутствует стадия продолжения цепи, так как атомы кислорода, не продолжая цепей, дают сразу же продукт реакции $O + O_3 \rightarrow 2O_2$. Глиссман и Шумахер [29] предложили цепной механизм для этой реакции, с участием возбужденных молекул кислорода, которые ведут реакции продолжения цепей:

$$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^*,$$

$$O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O.$$

Их предположение состоит в том, что, когда происходит реакция $O + O_3$ и одна из двух молекул кислорода образуется в возбужденном состоянии (возможно, электронно-возбужденном), она может либо дезактивироваться при столкновении, либо участвовать в реакции продолжения цепей.

Трудно решить, насколько важен такой механизм, однако Бенсон и Эксуорси после критического рассмотрения этой проблемы пришли к заключению, что он несуществен. Тем не менее для фотохимических реакций, особенно под влиянием ультрафиолетового света, когда цепи продолжаются при участии электронно-возбужденных молекул, такой механизм определенно важен.

Реакции разложения органических соединений

Многие реакции распада органических соединений подчиняются простым кинетическим законам, и в связи с этим некоторое время их относили к элементарным процессам. Однако вскоре после открытия Панетом свободных метильных радикалов Райс и сотр. показали с помощью метода снятия зеркал, что в реакциях распада органических соединений в газовой фазе присутствуют свободные радикалы. Теперь это подтверждено на основании многих других методов, некоторые из которых рассматривались раньше. В 1934 г. Райс и Герцфельд [30] сделали важную работу, показав, как сложный механизм реакции разложения может привести к общему простому кинетическому закону. Они вывели несколько общих принципов, относящихся к таким механизмам, и предложили несколько новых механизмов реакций. Почти все предложенные ими механизмы были подтверждены экспериментально, хотя некоторые из них теперь модифицированы.

Механизмы Райса — Герцфельда предлагались для объяснения наблюдаемых порядков реакции на основании предположения об определенном механизме реакции и образовании определенных продуктов. Эти механизмы, разумеется, должны удовлетворять и другим требованиям: например, общая скорость процесса, предэкспоненциальный множитель и энергия активации должны быть согласованы со значениями этих величин для элементарных стадий реакций, если, конечно, они известны. И, кроме того, рассчитанная концентрация свободных радикалов должна соответствовать наблюдаемой на опыте.

По Райсу — Герцфельду, инициирующая стадия должна быть реакцией первого порядка. Она может быть реакцией второго порядка при определенных экспериментальных условиях, особенно если в реакции принимают участие небольшие молекулы, но это приводит к различиям в общем порядке реакции. Сначала рассмотрим реакции, в которых инициирование осуществляется по первому порядку; осложнения, появляющиеся при инициировании по второму порядку, будут обсуждены позднее. Для простоты обратимся к частным случаям, но, как будет показано ниже, полученный результат является совершенно общим.

Кинетика реакции первого порядка

Итак, рассмотрим реакцию, подчиняющуюся закону первого порядка, например реакцию разложения этана на этилен и водород. Если реакция инициирования протекает по первому порядку, то для объяснения наблюдаемого общего первого порядка реакции необходимо предположить, что цепи обрываются по реакции атома водорода с этильным радикалом. Тогда полная схема реакции выглядит так:

$$(1)\qquad C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2CH_3,$$

$$(2)\qquad CH_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5,$$

$$(3)\qquad C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H,$$

$$(4)\qquad H + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H_5,$$

$$(5)\qquad H + C_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6.$$

Эта схема отличается от той, которая рассматривалась на стр. 161; там инициирование и обрыв шли по реакциям второго порядка, при этом реакция обрыва осуществлялась по уравнению $2C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$. При обычных экспериментальных условиях, как показано ниже, инициирование, возможно, идет по второму порядку.

Для данной схемы метод стационарных концентраций приводит к следующим уравнениям: для метильных радикалов

$$2k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6] = 0, \qquad (28)$$

для этильных —

$$k_2[CH_3][C_2H_6] - k_3[C_2H_5] + k_4[H][C_2H_6] - k_5[H][C_2H_5] = 0, \qquad (29)$$

а для атомов водорода —

$$k_3[C_2H_5] - k_4[H][C_2H_6] - k_5[H][C_2H_5] = 0. \qquad (30)$$

Складывая уравнения (28), (29) и (30), получаем

$$2k_1[C_2H_6] - 2k_5[H][C_2H_5] = 0,$$

откуда

$$[H] = \frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[C_2H_5]} \qquad (31)$$

Подставив последнее выражение в уравнение (30) и сделав соответствующие преобразования, можно записать

$$k_3 k_5 [C_2H_5]^2 - k_1 k_5 [C_2H_6][C_2H_5] - k_1 k_4 [C_2H_6]^2 = 0. \quad (32)$$

Общее решение этого квадратного уравнения таково:

$$[C_2H_5] = \left\{\frac{k_1}{2k_3} + \left[\left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^2 + \frac{k_1 k_4}{k_3 k_5}\right]^{1/2}\right\}[C_2H_6]. \quad (33)$$

Константа k_1 весьма мала, так как реакция инициирования имеет очень большую энергию активации, поэтому член $k_1/2k_3$ незначителен по сравнению с $k_1 k_4/k_3 k_5$ (который входит под корнем), а потому

$$[C_2H_5] = \left(\frac{k_1 k_4}{k_3 k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]. \quad (34)$$

Скорость образования этилена равна

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_3[C_2H_5] = \quad (35)$$

$$= \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]. \quad (36)$$

Таким образом, рассматриваемая реакция действительно подчиняется первому порядку. Если энергии активации реакций (1), (2), (3), (4) равны E_1, E_3, E_4 и E_5, а предэкспоненты — A_1, A_3, A_4 и A_5 соответственно, то уравнение (36) можно переписать следующим образом:

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \left[\frac{A_1 e^{-E_1/RT} A_3 e^{-E_3/RT} A_4 e^{-E_4/RT}}{A_5 e^{-E_5/RT}}\right]^{1/2}[C_2H_6] = \quad (37)$$

$$= \left(\frac{A_1 A_3 A_4}{A_5}\right)^{1/2} e^{-(E_1+E_3+E_4-E_5)/2RT}[C_2H_6]. \quad (38)$$

Отсюда можно получить значение энергии активации для всей реакции:

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_3 + E_4 - E_5). \quad (39)$$

Так как E_1 обычно значительно превышает E_3 и E_4, то общая энергия активации обычно бывает существенно меньше E_1.

Удобно ввести понятие, известное под названием *длины цепи*, определяемое как отношение скорости всей реакции к скорости реакции инициирования. В этом случае

$$\text{длина цепи} = \frac{\left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]}{k_1[C_2H_6]} = \quad (40)$$

$$= \left(\frac{k_3 k_4}{k_1 k_5}\right)^{1/2}. \quad (41)$$

Так как константа k_1 очень мала, величина длины цепи часто бывает очень большой. Она представляет собой среднее количество актов превращения реагентов на каждый акт инициирования.

Кинетика реакции полуторного порядка

Для того чтобы при первом порядке реакции инициирования общий порядок реакции был полуторным, нужно, чтобы обрыв цепей осуществлялся при взаимодействии двух радикалов, участвующих в реакции продолжения цепи, имеющей второй порядок.

В реакции разложения этана такую роль играют атомы водорода. Таким образом, полуторный порядок реакции получается, если предположить следующую схему реакций:

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2CH_3,$$

$$CH_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5,$$

$$C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H,$$

$$H + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H_5,$$

$$2H \xrightarrow{k_5} H_2.$$

Однако такой механизм, по-видимому, осуществляется не при любых экспериментальных условиях. Так как для рекомбинации атомов водорода необходимо третье тело, то она обычно происходит на стенках реакционного сосуда. В качестве примера можно привести другую реакцию, механизм которой обычно и рассматривают в этом случае. Это — реакция термического распада ацетальдегида, которая имеет порядок 3/2. Для ее механизма Райс и Герцфельд предложили такую схему:

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO,$$

$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO,$$

$$CH_3CO \xrightarrow{k_3} CH_3 + CO,$$
$$2CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6.$$

Для простоты можно пренебречь реакциями, в которые вступает радикал CHO; они будут рассмотрены позднее.

По методу стационарных концентраций для метильных радикалов получаем уравнение

$$k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] - k_4[CH_3]^2 = 0, \quad (42)$$

а для радикалов CH_3CO —

$$k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] = 0. \quad (43)$$

Сложение уравнений дает

$$k_1[CH_3CHO] - k_4[CH_3]^2 = 0, \quad (44)$$

следовательно,

$$[CH_3] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}. \quad (45)$$

Скорость образования метана равна

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2[CH_3][CH_3CHO] = \quad (46)$$

$$= k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}. \quad (47)$$

Итак, полуторный порядок реакции действительно следует из рассмотренного механизма. Энергия активации всей реакции в этом случае

$$E = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4), \quad (48)$$

и E опять обычно меньше, чем E_1, так как E_2 очень мала по сравнению с E_1. Длина цепи в свою очередь равна

$$k_2\left(\frac{1}{k_1 k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2} \quad (49)$$

и, таким образом, зависит от концентрации ацетальдегида.

Кинетика реакции половинного порядка

Кинетика реакции половинного порядка при реакции инициирования первого порядка получается в том случае, если реакция обрыва по-прежнему осуществляется за счет взаимодействия двух радикалов, а реакция продолжения цепей имеет первый порядок. В реакции разложения ацетальдегида первый порядок продолжения цепей мог бы получиться из-за наличия в системе радикалов CH_3CO; тогда бы осуществлялась следующая гипотетическая схема:

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO,$$
$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO,$$
$$CH_3CO \xrightarrow{k_3} CH_3 + CO,$$
$$2CH_3CO \xrightarrow{k_4} CH_3COCOCH_3.$$

которая привела бы к реакции половинного порядка. В этом случае по методу стационарных концентраций для метильных радикалов можно записать

$$k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] = 0, \quad (50)$$

а для радикалов CH_3CO —

$$k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] - k_4[CH_3CO]^2 = 0. \quad (51)$$

Складывая оба уравнения, можно получить

$$k_1[CH_3CHO] = k_4[CH_3CO]^2, \quad (52)$$

откуда

$$[CH_3CO] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}. \quad (53)$$

Скорость образования окиси углерода* равна

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_2[CH_3CO] = \quad (54)$$

$$= k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}. \quad (55)$$

Полная энергия активации процесса выражается уравнением

* В этой схеме скорости образования окиси углерода и метана близки, но не одинаковы. Здесь проще воспользоваться скоростью образования окиси углерода, так же как в схеме для полуторной кинетики гораздо удобнее пользоваться скоростью образования метана.

$$E = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4), \qquad (56)$$

а длина цепи равна $k_2\left(1/k_1k_4\right)^{\frac{1}{2}}\,[CH_3CHO]^{-1/2}$.

Рассмотренные выше примеры показывают, что порядок реакции существенно зависит от механизма, по которому совершается обрыв цепей. Этот вопрос систематически был изучен Голдфингером, Летором и Никлаусом [31], показавшими, что существует два различных типа радикалов:

1) радикалы, которые участвуют в бимолекулярных реакциях продолжения цепей; их называют β-радикалами. В вышеприведенных схемах к β-радикалам относят атомы водорода и метильные радикалы;

2) радикалы, участвующие в мономолекулярных реакциях продолжения цепей; их называют μ-радикалами. К ним относятся радикалы типа C_2H_5 и CH_3CO.

Голдфингер и сотр. показали, что если реакция инициирования имеет первый порядок, а реакция обрыва цепей не требует третьего тела, то наблюдаются следующие порядки реакций:

Обрыв	Общий порядок реакции
ββ	3/2
βμ	1
μμ	1/2

Их анализ также показал, что, если стадия инициирования цепей близка скорее к реакции второго порядка, чем первого, общий порядок реакции будет выше половинного. Например, общий порядок реакции при стадии инициирования второго порядка и стадии обрыва цепей по механизму μμ равен единице; действительно, подтверждение этому примеру дается в схеме реакции разложения этана (см. стр. 160).

Другая возможность обрыва цепей в реакции появляется при участии третьего тела. Участие третьего тела в реакции понижает общий порядок реакции на половину. Таким образом, при инициировании по первому порядку и обрыве по механизму ββ, который, однако, требует присутствия третьей частицы (это можно обозначить символом ββM), порядок реакции будет равен единице.

Различные случаи такого рода представлены в табл. 6.

Таблица 6

Общие порядки реакций для различных типов инициирования и обрыва

Инициирование по первому порядку		Инициирование по второму порядку		Общий порядок реакции
простой обрыв	обрыв при участии третьей частицы	простой обрыв	обрыв при участии третьей частицы	
—	—	ββ	—	2
ββ	—	βμ	ββ M	3/2
βμ	ββ M	μμ	βμ M	1
μμ	βμ M	—	μμ M	1/2
—	μμ M	—	—	0

Приведенные в табл. 6 результаты в таком общем виде имеют большое значение для выбора вероятного механизма реакции, так как они устраняют необходимость получения в каждом случае уравнений по методу стационарных концентраций.

Чтобы приписать какой-то реакции определенный механизм, следует учесть целый ряд факторов. Так, например, порядок реакции инициирования зависит от сложности диссоциирующей молекулы, температуры эксперимента и давления.

К сожалению, о мономолекулярных реакциях еще довольно мало известно, чтобы заранее предсказать их порядок. Мономолекулярная реакция с наибольшей вероятностью описывается уравнением первого порядка, если 1) число степеней свободы велико, 2) давление высоко, а 3) температура мала.

В случае молекул, состоящих менее чем из шести атомов, реакции приближаются ко второму порядку при тех же давлениях и температурах. Этан в данном случае представляет собой переходное соединение; при 600° и давлении ниже 1000 *мм рт. ст.* наблюдается второй порядок, а при значительно более низких температурах и более высоких давлениях — первый. Ацетальдегид, у которого столько же степеней свободы, в обычных экспериментальных условиях, вероятно, распадается по реакции второго порядка.

И, наоборот, бутан имеет уже достаточно степеней свободы, чтобы занять прочное положение среди соединений, диссоциирующих по реакции первого порядка; то же относится к молекулам, состоящим из еще большего числа атомов.

В отношении реакций обрыва цепей важными являются два момента: во-первых, знание природы рекомбинирующих радикалов и, во-вторых, требуется ли для их рекомбинации третье тело. Помимо этого, нужно знать зависимость скорости реакции обрыва от относительной концентрации присутствующих радикалов. Если радикалы относятся к β-типу, то они предпочтительно рекомбинируют по механизму ββ; радикалы μ-типа рекомбинируют по механизму μμ, если их концентрация более существенна по сравнению с концентрацией β-радикалов.

В промежуточных случаях может оказаться более важным механизм βμ. Дополнительным фактором служат также константы относительной скорости вероятных реакций. Обычно радикалы рекомбинируют без энергии активации, и скорость реакции в этих случаях зависит от предэкспоненциального множителя, который определяется относительной сложностью молекул. Радикалы μ-типа в целом сложнее радикалов β-типа, так что предэкспоненциальные множители для рекомбинации μμ меньше, чем для βμ, а последние в свою очередь меньше, чем для ββ. В случае реакции разложения этана, например, величина предэкспоненциальных множителей уменьшается в следующей последовательности:

$$H + H > H + C_2H_5 > C_2H_5 + C_2H_5.$$

Преимущество, однако, на стороне последней реакции из-за высокой концентрации этильных радикалов. Реакция рекомбинации атомов водорода не столь важна, так как она требует участия третьего тела.

Относительная концентрация радикалов зависит от относительных скоростей стадий продолжения цепей. Примером может снова служить реакция разложения этана, в которой наблюдаются следующие реакции продолжения цепей:

$$C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H,$$
$$H + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H_5.$$

В первой реакции образуются атомы H и исчезают C_2H_5 радикалы, а во второй — образуются радикалы C_2H_5 и исчезают атомы H. Поэтому, если значение k_3 велико, а k_4 мало, концентрация атомов водорода будет значительно выше концентрации этильных радикалов, и, наоборот, концентрация C_2H_5 будет превалировать, если значение k_4 выше k_3.

В реакции разложения этана наблюдается второй вариант механизма; концентрация C_2H_5 гораздо выше, чем концентрация атомов водорода, и обычно осуществляется такой обрыв:

$$C_2H_5 + C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}.$$

Действительно, для этой реакции легко написать, что отношение концентраций радикалов равно

$$\frac{[C_2H_5]}{[H]} = \frac{k_4}{k_3}[C_2H_6]. \qquad (57)$$

При значительно меньших давлениях относительная концентрация этильных радикалов поэтому меньше, и тогда реакция

$$C_2H_5 + H \longrightarrow C_2H_6$$

может стать основной стадией обрыва цепей. Действительно, это предположение позднее было подтверждено.

Теперь следует просуммировать факторы, играющие наиболее важную роль в решении вопроса о выборе подходящей стадии обрыва. К ним относятся:

1) константы скоростей реакций продолжения цепей, по которым можно оценить относительную концентрацию радикалов;

2) предэкспоненциальные множители вероятных реакций обрыва цепей; они зависят от относительной сложности радикалов;

3) число степеней свободы частиц, участвующих в реакциях обрыва; если число степеней свободы реагирующих частиц велико, то нет необходимости в наличии третьего тела, а при малом числе степеней свободы оно требуется.

Ингибирование окисью азота

Ранее было отмечено, что доказательством присутствия свободных радикалов в реакционной системе явилось

обнаружение ингибирования реакции окисью азота. Как показали Стевелей и Хиншельвуд [32], небольшие количества окиси азота часто снижают скорости реакций разложения органических соединений. На рис. 29 изображен общий случай ингибирования. Так как очень небольшие количества

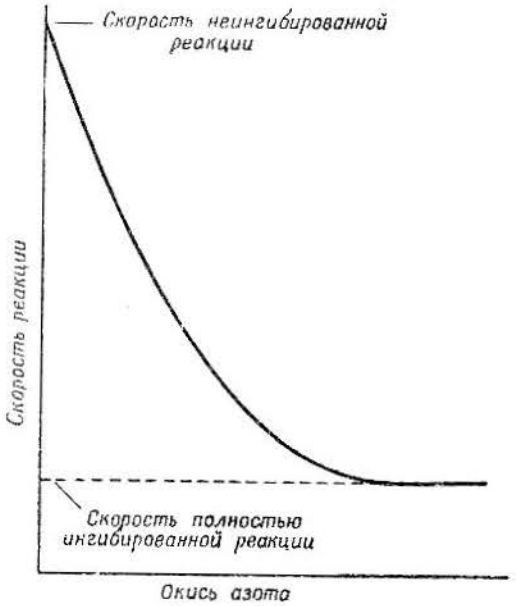


Рис. 29. Типичная кривая для реакции распада органического соединения, ингибированной добавками окиси азота.

окиси азота приводят к снижению скорости реакции до определенного значения, то можно предположить, что их роль заключается в разрушении свободных радикалов. Можно представить себе такую реакцию:

$$CH_3 + NO \longrightarrow CH_3NO.$$

Конечный продукт этой реакции превращается дальше в цианиды, аммиак и другие соединения.

Тот факт, что после добавления очень небольшого количества окиси азота скорость реакции больше не снижается, указывает на то, что из реакции удалены все радикалы.

В соответствии с этим взглядом необходимо считать, что если реакция в избытке окиси азота продолжает идти, то она будет чисто молекулярной. Теперь следует снова обратиться к этану, где стадией, лимитирующей скорость реакции, является, как было предположено, та стадия, в которой молекулы этана, получающие энергию при столкновениях, отщепляют молекулы водорода, превращаясь в этилен. Однако такой подход встречает много возражений. В настоящее время ясно, что гипотеза о молекулярной реакции не может быть справедлива по крайней мере для некоторых реакций разложения. Основные доводы в пользу этого получены при изучении реакций изотопного перераспределения. Так, Райс и Варнерин [33] разлагали C_2D_6 в присутствии CH_4 и исследовали скорость образования CH_3D, CH_2D_2 и т. д. Они обнаружили, что отношение CH_3D к CH_4 в опыте линейно меняется от процентного содержания разложившегося C_2D_6, и, более того, наклон отношения $[CH_3D]/[CH_4]$ относительно количества разложенного C_2D_6 не зависит от концентрации окиси азота. Этот результат показывает, что добавка окиси азота снижает скорость процесса перераспределения пропорционально падению скорости всей реакции. Таким образом, концентрация атомов и радикалов не уменьшается до нуля с добавлением окиси азота, но понижается в том же отношении, что и скорость всего процесса. Следовательно, стадия, определяющая скорость реакции, включает свободнорадикальную составляющую.

Для объяснения этих и других особенностей ингибирования окисью азота Войцеховский и Лейдлер [34] предположили, что влияние окиси азота на распад органических соединений связано с наличием нового свободно-радикального процесса. Возможно, что окись азота инициирует цепи путем отрыва атомов водорода с той же скоростью, с какой она обрывает их. Этот механизм дает возможность объяснить, почему скорость реакции в присутствии избытка окиси азота часто не зависит от ее концентрации. Подобного типа механизм предложен для ингибирования реакции распада пропиленом. На стр. 187 рассматривается механизм, предложенный для реакций распада этана, ингибированной окисью азота и пропиленом.

Важно отметить, что существование такого типа меха-

низмов не должно приводить к выводу, что если не наблюдается ингибирования окисью азота, то в системе отсутствуют свободные радикалы. Было показано, например, что реакция, в которой инициирование идет по первому порядку и рекомбинация осуществляется по механизму $\beta\mu$ (следовательно, общий порядок реакции — первый), будет идти с одинаковой скоростью как в присутствии, так и в отсутствие окиси азота. С этой точки зрения теряют смысл результаты по ингибированию окисью азота, полученные для подтверждения правильности выбора между молекулярным или свободно-радикальным механизмами, но проблема сама по себе довольно интересна.

Разложение этана

Кинетика разложения многих углеводородов исследована детально. Реакция разложения этана в этом отношении очень типична, и поэтому она здесь рассматривается.

Эта реакция идет с заметными скоростями между 550 и 650°, и набивка реакционного сосуда оказывает на скорость реакции только очень небольшое влияние; наблюдаемая величина незначительного снижения скорости обсуждается ниже. При высоких давлениях порядок реакции очень близок к единице, но, как обнаружили Лейдлер и Войцеховский [35], он становится равным $\frac{3}{2}$ с понижением давления и повышением температуры. Константа скорости реакции первого порядка изменяется с температурой следующим образом:

$$k = 1{,}07 \cdot 10^{15}\, e^{-73{,}060/RT}\ сек^{-1}.$$

Наличие свободных радикалов в этой реакции было доказано Райсом и Дулеем [36] с помощью метода спятия зеркал и Элтентоном [37] масс-спектрометрически.

На стр. 183 обсуждены доводы в пользу того, что ингибированная реакция идет не только молекулярно, но и с участием свободных радикалов.

Было сделано два предположения относительно механизма реакции, протекающей в тех пределах давлений, при которых кинетика подчиняется уравнению первого порядка. Существует мнение, что продолжение цепей осуществляется по следующим реакциям:

$$C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + H,$$

$$H + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_5.$$

Райс и Герцфельд [38] полагают, что инициирование идет по реакции первого порядка

$$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3,$$

за которой следует реакция

$$CH_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5.$$

Чтобы общий порядок реакции был равен единице (см. табл. 5), обрыв должен идти по реакции

$$H + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6,$$

что и предполагалось Райсом и Герцфельдом (стр. 173). Этот механизм уже рассматривался с точки зрения метода стационарных концентраций. Однако существует некоторое затруднение в интерпретации этого механизма, заключающееся в том, что если воспользоваться более поздними данными по значениям скоростей элементарных реакций с участием C_2H_5, то концентрация этильных радикалов должна быть значительно выше, чем концентрация атомов H, и тогда при обрыве цепей будет превалировать реакция

$$2C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}.$$

Но в этом случае, если инициирование по-прежнему идет по реакции первого порядка, должен наблюдаться половинный порядок всей реакции.

Пытаясь преодолеть эту трудность, Кюхлер и Тейле [39] предположили, что инициирующий распад этана на метильные радикалы происходит по реакции второго порядка, а обрыв осуществляется путем рекомбинации двух этильных радикалов. Этот вариант был уже рассмотрен на стр. 160.

В поддержку этого механизма были выдвинуты некоторые доводы. Так, Кюхлер и Тейле обнаружили, что добавка инертных газов до некоторой степени ускоряет распад этана, и это находится в соответствии с предположениями, что одна из стадий реакции является мономолекулярным процессом, идущим в условиях опыта по второму порядку.

Элтентон на основании масс-спектрометрических измерений показал, что действительно метильные радикалы образуются из этана по реакции второго порядка. Далее современные данные относительно скоростей элементарных реакций позволяют заключить, что энергия активации всего процесса, рассчитанная на основе механизма Райса и Герцфельда (расчет велся по уравнению (39), стр. 174), должна быть 65,6 *ккал/моль*, что значительно ниже экспериментального значения—73 *ккал/моль*.

Этот вопрос был вновь исследован теоретически и экспериментально Лейдлером и Войцеховским. С помощью теории мономолекулярных реакций они показали, что в условиях эксперимента инициирование, действительно, должно идти по второму порядку. Поэтому следует принять механизм Кюхлера и Тейле, тем более что, как было показано, этот механизм приводит к более точной сходимости значений энергии активации и предэкспоненциального множителя, чем это следует из механизма Райса — Герцфельда. Кроме того, было найдено, что по механизму Кюхлера — Тейле понижение давления должно привести к изменению порядка реакции; при этом концентрация этильных радикалов станет ниже концентрации атомов водорода, и обрыв будет происходить преимущественно по реакции

$$H + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6,$$

причем предполагаемый порядок реакции $^3/_2$ согласуется с экспериментом. Теория же Райса — Герцфельда не предусматривает изменения порядка реакции с падением давления.

Выше уже говорилось об эффекте, вызываемом увеличением поверхности: уменьшение отношения объема к поверхности приводит к некоторому снижению скорости реакции. Этого результата следует ожидать в том случае, когда концентрация промежуточных частиц выше равновесного значения; увеличение поверхности должно привести систему к равновесию, при этом концентрация радикалов и скорость реакции понижаются. Другими словами, поверхность оказывает большее влияние на реакцию рекомбинации, чем на реакцию инициирования. Таким образом, здесь наблюдался случай, противоположный тому, который был обнаружен в реакции брома с водородом; там, концентрация

брома всегда соответствовала равновесной, и изменение поверхности не оказывало никакого влияния.

Раньше уже говорилось о влиянии добавки окиси азота; эффект такого типа рассматривался на рис. 29, стр. 182. Нельзя считать, что продолжающаяся реакция есть только молекулярная реакция, так как в присутствии ингибитора все еще наблюдаются свободно-радикальные процессы. Для объяснения этой особенности ингибированной реакции была предложена следующая схема [40]:

$$C_2H_6 + NO \xrightarrow{k_1} C_2H_5 + HNO,$$
$$C_2H_5 \xrightarrow{k_2} H + C_2H_4,$$
$$H + C_2H_6 \xrightarrow{k_3} C_2H_5 + H_2,$$
$$H + NO \xrightarrow{k_4} HNO,$$
$$HNO \xrightarrow{k_5} H + NO,$$
$$C_2H_5 + HNO \xrightarrow{k_6} C_2H_6 + NO.$$

Итак, из этой схемы следует, что цепи инициируются по первой реакции, а обрываются с участием частиц HNO. Последний радикал был идентифицирован спектроскопически, и его энергия диссоциации (на H + NO) составляет около 48 *ккал*.

Применение метода стационарных концентраций к этой схеме дает следующее выражение для скорости образования этилена:

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_2 k_3 k_5}{k_4 k_6}\right)^{1/2} [C_2H_6]. \qquad (58)$$

Из этого выражения, как и из экспериментальных данных, следует, что скорость полностью ингибированной реакции есть реакция первого порядка по этану и не зависит от концентрации окиси азота. Если реакция ингибируется частично, то наблюдается снижение скорости реакции с повышением концентрации окиси азота.

Из того факта, что отношение k_1k_5/k_4k_6 соответствует константе равновесия реакции

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_5 + H,$$

следует одна интересная особенность этого механизма ингибированной реакции. Если это отношение обозначить

буквой K, то выражение для скорости можно записать следующим образом:

$$v = (Kk_2k_3)^{1/2}[C_2H_6]. \quad (59)$$

Величина Kk_2k_5 не зависит от окиси азота; это означает, что любой ингибитор приведет к этому же механизму и даст ту же предельную скорость. Так, пропилен обнаруживает тот же ингибирующий эффект, что и окись азота (хотя для этого потребуется большее его количество); было предположено, что аллильный радикал C_3H_5 играет ту же роль, что и NO; он инициирует цепи, отрывая атом водорода

$$C_2H_6 + C_3H_5 \longrightarrow C_2H_5 + C_3H_6,$$

и обрывает их по обратной реакции. Пропилен, ингибируя реакцию, сам распадается, и при этом в системе действительно обнаруживаются аллильные радикалы.

Разложение ацетальдегида

Ацетальдегид разлагается как под действием температуры, так и под действием света, и в обоих случаях идет реакция

$$CH_3CHO = CH_4 + CO.$$

Термическая и фотохимическая реакции очень похожи. Разница между ними состоит только в стадии инициирования. Здесь рассматривается только термическая реакция.

В определенных пределах давлений порядок реакции [41] по концентрации равен $^3/_2$. На стр. 27 было уже отмечено, что порядок реакции по времени равен двум, что указывает на наличие ингибирования продуктами реакции. Энергия активации этой реакции составляет 48 *ккал/моль*. Разными методами было доказано существование в этой системе метильных радикалов.

Наиболее достоверный механизм этой реакции впервые предложен Райсом и Герцфельдом, а именно:

$$M + CH_3CHO \longrightarrow CH_3 + CHO + M,$$
$$CH_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3CO,$$
$$CH_3CO \longrightarrow CH_3 + CO,$$
$$M + 2CH_3 \longrightarrow C_2H_6 + M.$$

Влияние окиси азота на этот процесс является довольно сложным. При низких давлениях ацетальдегида небольшие количества окиси азота ингибируют реакцию, но с увеличением ее концентрации окись азота становится катализатором. По-видимому, окись азота отрывает атомы водорода от ацетальдегида и тем самым инициирует цепи, а также и обрывает их, реагируя с радикалами. Пропилен в этой реакции является только ингибитором. Дальнейшие исследования должны пролить свет на механизм действия этих ингибиторов.

Разложение ацетона

Термический распад ацетона — гомогенная реакция первого порядка с энергией активации 68 *ккал/моль*. Наличие атомов и свободных радикалов доказано различными способами. При температурах выше 500° реакция может индуцироваться добавкой диацетила $CH_3COCOCH_3$, который распадается на радикалы, атакующие молекулы ацетона и тем самым ускоряющие реакцию.

Для этой реакции Райс и Герцфельд предложили следующий механизм:

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3 + COCH_3,$$
$$CH_3 + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2COCH_3,$$
$$CH_2COCH_3 \longrightarrow CH_3 + CH_2CO,$$
$$CH_3 + CH_2COCH_3 \longrightarrow C_2H_5COCH_3.$$

Этот механизм, включающий реакцию инициирования первого порядка и рекомбинацию $\beta\mu$-типа, соответствует кинетике первого порядка (см. табл. 6). И, напротив, для такой же кинетики инициирование может быть реакцией второго порядка, а обрыв осуществляться по $\mu\mu$-типу, а именно

$$2CH_2COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2COCH_3.$$

Дальнейшие исследования позволят выбрать один из этих двух механизмов.

Как и в случае ацетальдегида, низкие концентрации окиси азота ингибируют реакцию, а высокие — катализируют.

Разложение диметилового эфира [42]

Конечный результат реакции термического разложения диметилового эфира представляет собой следующее стехиометрическое уравнение:

$$CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + CO + H_2.$$

В качестве промежуточного продукта в системе образуется формальдегид. Порядок реакции — $^3/_2$, энергия активации — 55,6 *ккал/моль*.

Механизм реакции по Райсу и Герцфельду такой:

$$CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_3 + CH_3O,$$

$$CH_3 + CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2OCH_3,$$

$$CH_2OCH_3 \longrightarrow CH_3 + CH_2O,$$

$$CH_3 + CH_2OCH_3 \longrightarrow C_2H_5OCH_3.$$

Кроме того, радикал CH_3O распадается на формальдегид и атом водорода

$$CH_3O \rightarrow CH_2O + H,$$

далее следует реакция

$$H + CH_3OCH_3 \longrightarrow H_2 + CH_2OCH_3,$$

и радикал CH_2OCH_3 продолжает цепь.

По-видимому, теперь больше склоняются к мнению, что инициирование осуществляется по реакции второго порядка, а обрыв — по механизму $\beta\mu$, что соответствует общему полуторному порядку реакции.

В этом случае также наблюдается ингибирование пропиленом и окисью азота. Интересной особенностью этой реакции, ингибированной окисью азота, является то, что окись азота очень быстро расходуется, поэтому реакция сначала медленно, а затем быстро ускоряется по мере потребления окиси азота. Для максимально ингибированной реакции был предложен свободно-радикальный механизм; реакция инициируется при взаимодействии молекулы эфира с молекулой окиси азота, а в обрыве участвует радикал CH_3NO. По механизму можно предсказать, что реакция должна ускоряться при высоких концентрациях окиси азота, что и подтверждено экспериментально.

Разложение диэтилового эфира [43]

При термическом разложении диэтилового эфира в качестве промежуточного продукта был обнаружен ацетальдегид, так что, возможно, реакция начинается следующим образом:

$$C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow CH_3CHO + C_2H_6.$$

Суммарная реакция при этом выражается уравнением

$$C_2H_5OC_2H_5 = CO + 2CH_4 + {}^1/_2\,C_2H_4.$$

Эти продукты могут образоваться при одновременном разложении ацетальдегида и этана. Порядок реакции примерно равен $^3/_2$ и энергия активации — 53 *ккал/моль*. Было доказано присутствие свободных радикалов, а также показано, что реакция чувствительна к свободным радикалам, образующимся, например, при термическом распаде окиси этилена.

Бóльшую часть кинетических результатов можно объяснить, приняв следующий механизм реакции:

$$C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5 + OC_2H_5,$$

$$C_2H_5 + C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + CH_3CHOC_2H_5,$$

$$CH_3CHOC_2H_5 \longrightarrow CH_3CHO + C_2H_5,$$

$$2C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10} \quad \text{или} \quad C_2H_6 + C_2H_4.$$

Эта схема приводит к полуторному порядку, объясняя первоначальное образование ацетальдегида и этана, которые затем распадаются с образованием окиси углерода, метана, этилена и водорода. Радикал OC_2H_5 также распадается

$$OC_2H_5 \longrightarrow CH_2O + CH_3,$$

а образовавшийся метильный радикал реагирует дальше

$$CH_3 + C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow CH_4 + CH_3CHOC_2H_5.$$

Последний радикал участвует в цепной реакции. По-видимому, молекула диэтилового эфира достаточно велика, чтобы ее распад мог начинаться по реакции первого порядка; поэтому, чтобы общий порядок реакции был $^3/_2$, обрыв цепей должен идти по механизму $\beta\beta$, как указывалось выше.

Реакция распада ингибируется окисью азота и пропиленом, и в обоих случаях предельные скорости реакций рав-

ны. В случае окиси азота степень ингибирования задается данным количеством окиси независимо от давления эфира, но степень ингибирования реакции пропиленом понижается с повышением давления эфира. Поскольку максимально ингибированная реакция также имеет порядок $^3/_2$, то, несомненно, механизм ее в основном радикальный.

Газофазные автоокислительные реакции

Взаимодействие молекулярного кислорода с другими соединениями обычно называют реакциями *автоокисления*. Такие реакции имеют некоторые особенности при протекании в газовой фазе; эти особенности возникают в результате того, что молекулярный кислород, в действительности, является «бирадикалом», так как он имеет два неспаренных электрона. Когда кислород реагирует с атомами водорода, то может идти, например, такая реакция:

$$H + O_2 \longrightarrow HO + O,$$

и, как видно, один атом (H) образует два радикала (O и OH). Реакции, в которых число радикалов растет, называют реакциями *разветвления цепей*. Другим примером может служить процесс

$$O + H_2 \longrightarrow OH + H.$$

Когда в реакциях такого типа общее количество свободных радикалов быстро возрастает, то условия стационарности не сохраняются. Реакция начинает идти с колоссальной скоростью, и, как говорят, происходит взрыв.

Разветвление цепей

Реакции, в которых наблюдаются акты разветвления, называются *цепными разветвленными* процессами. Теория таких реакций разработана в основном Семеновым и Хиншельвудом.

Чтобы проиллюстрировать основные принципы теории, следует вкратце рассмотреть следующий схематический механизм реакции:

(1) ? $\rightarrow$ R инициирование цепей,
(2) R $\rightarrow$ αR разветвление цепей,

(3) R $\rightarrow$ P + R реакция, приводящая к конечному продукту,
(4) R $\rightarrow$? обрыв на поверхности,
(5) R $\rightarrow$? обрыв в газовой фазе.

В первой реакции образуются первичные свободные радикалы; например, процесс $H_2 \rightarrow 2H$ может служить инициирующей стадией реакции кислорода с водородом. Реакция (2) — такая элементарная реакция, в которой радикал R образует более чем один радикал; примеры приведены выше. В реакции (3) образуется продукт реакции; здесь может происходить взаимодействие молекулы и радикала и обычно наряду с конечным продуктом вновь образуется радикал. Примером может служить реакция

$$HO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + HO.$$

Реакции (4) и (5) — это реакции обрыва цепей. Для простоты они представлены реакциями первого порядка, но порядок может быть и иной.

Скорости всех пяти реакций выражаются следующим образом:

$$(1) \quad v_i = \mathrm{d}[R]/\mathrm{d}t, \tag{60}$$
$$(2) \quad v_b = \mathrm{d}[R]/\mathrm{d}t = f_b(a-1)[R], \tag{61}$$
$$(3) \quad v_p = \mathrm{d}[P]/\mathrm{d}t = f_p[R]; \quad \mathrm{d}[R]/\mathrm{d}t = 0, \tag{62}$$
$$(4) \quad v_s = -\mathrm{d}[R]/\mathrm{d}t = f_s[R], \tag{63}$$
$$(5) \quad v_g = -\mathrm{d}[R]/\mathrm{d}t = f_g[R]. \tag{64}$$

Коэффициенты f_b, f_p, f_s и f_g могут быть функциями концентраций реагентов, продуктов реакции и других присутствующих в системе соединений. Условие стационарности для R записывается так:

$$v_i + f_b(a-1)[R] - (f_s + f_g)[R] = 0, \tag{65}$$

откуда

$$[R] = \frac{v_i}{f_s + f_g - f_b(a-1)}. \tag{66}$$

Следовательно, скорость реакции

$$v = \frac{\mathrm{d}[P]}{\mathrm{d}t} = k_p[R] = \tag{67}$$

$$= \frac{k_p v_i}{f_s + f_g - f_b(a-1)}. \tag{68}$$

Так как в реакции разветвления α больше единицы (обычно α равняется двум), последний член в знаменателе положителен и поэтому вполне возможно, что знаменатель может быть равным нулю. В этом случае скорость реакции просто очень велика, но не бесконечна, потому что условие стационарности не сохраняется, когда концентрация радикалов становится очень высокой. Тем не менее условие, что $f_b(\alpha - 1)$ равно $f_s + f_g$, можно использовать как условие достижения взрывного предела.

Относительные величины $f_s + f_g$ и $f_b(\alpha - 1)$ зависят от концентрации различных частиц; поэтому при некоторых условиях знаменатель уравнения (68) может быть положительным или равняться нулю при определенной концентрации активных частиц. При некотором наборе концентраций, для которого $f_s + f_g - f_b(\alpha - 1)$ равняется нулю, наблюдается так называемый *взрывной предел*, т. е. с изменением концентрации стационарная реакция может мгновенно перейти во взрывную. Известны различные примеры такого взрыва. Более детально это обсуждается на примере реакции водорода с кислородом.

Верхний и нижний взрывные пределы

Реакция водорода с кислородом протекает со скоростями, удобными для измерения между 450 и 600°; выше этого интервала температур все смеси взрываются. Если стехиометрическую смесь водорода с кислородом держать при температуре 550° и давлении около 2 *мм рт. ст.*, то будет идти гомогенная реакция. С постепенным повышением давления скорость реакции увеличивается, как показано на рис. 30. При некотором критическом давлении, равном нескольким миллиметрам (точное значение зависит, как будет видно ниже, от размеров и формы реакционного сосуда), смесь взрывается. Если смесь выдерживать при давлении 200 *мм рт. ст.*, то снова будет идти спокойная реакция, но если давление понизить, то при 100 *мм рт. ст.* смесь взорвется. Таким образом, при этой температуре имеется некоторый интервал давлений, внутри которого наблюдается взрыв, а выше и ниже его реакция идет со стационарной скоростью. Схематически это представлено на рис. 30. На рис. 31 показана зависимость взрывных пределов от

температуры. Из рисунка видно, что выше 600° смесь взрывается при всех давлениях, а ниже 460° не взрывается совсем.

Два взрывных предела называют обычно первым и вторым, или верхним и нижним. Существует также и третий

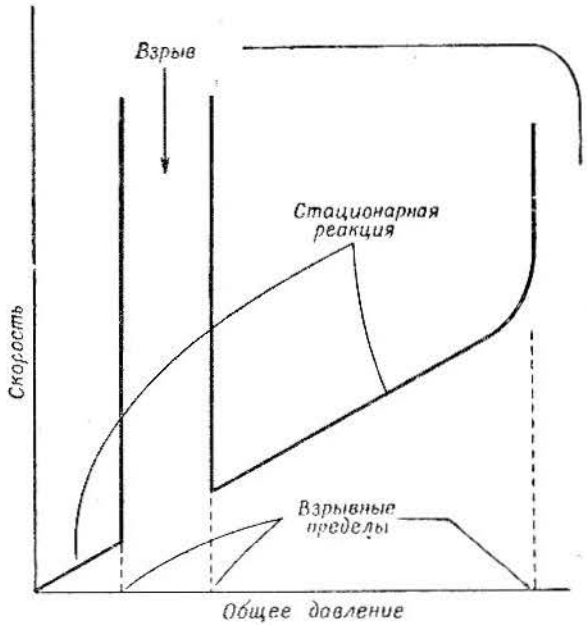


Рис. 30. Скорость реакции водорода с кислородом как функция общего давления.

предел при еще более высоких давлениях. Иногда этот третий предел является просто термическим пределом; в этих случаях скорости реакций становятся настолько высокими, что условие изотермичности не сохраняется. Такие взрывы, которые происходят за счет повышения температуры в реакционной системе, называют *термическими*. Существуют, однако, доводы в пользу того, что взрыв при третьем пределе в системе водород — кислород не является термическим, а происходит за счет внезапного повышения концентрации свободных радикалов.

Наличие первого и второго пределов можно объяснить следующим образом. Увод свободных радикалов из реакционной системы происходит преимущественно за счет рекомбинации либо на стенках, либо в газовой фазе. При

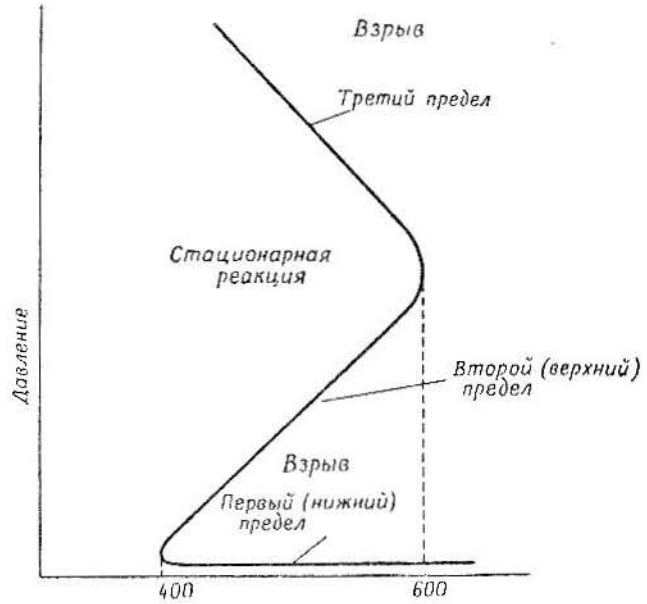


Рис. 31. Взрывные пределы для типичной реакции окисления в газовой фазе.

Указанные температуры примерно соответствуют стехиометрической смеси водорода и кислорода.

очень низких давлениях радикалы легко достигают стенок и почти не сталкиваются с молекулами в газовой фазе; поэтому рекомбинация идет главным образом на поверхности. Однако с повышением давления скорость, с которой радикалы могут достичь стенок сосуда и погибнуть, уменьшается; при этом величина f_s падает и может стать настолько малой, что $f_s + f_g$ станет сравнима с $f_b(\alpha - 1)$, и тогда произойдет взрыв. С другой стороны, при более высоких давлениях гибель свободных радикалов происходит преимущественно в газовой фазе, так как в системе присутствует

достаточно молекул, чтобы газофазная рекомбинация стала существенной, а также чтобы затруднить диффузию радикалов к стенкам сосуда. Если при этих условиях снижать давление, то газофазная гибель радикалов снизится, что

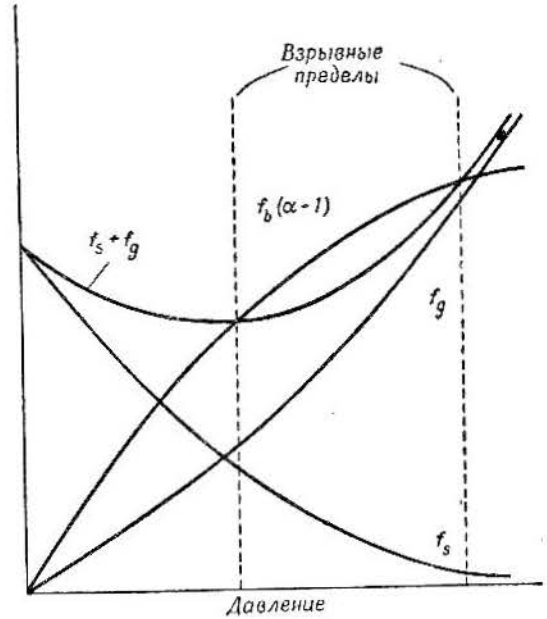


Рис. 32. Изменение f_s, f_g и $f_b(\alpha - 1)$ с давлением.

Взрывные пределы находятся в точках, где $f_s + f_g$ равна $f_b(\alpha - 1)$.

приведет к уменьшению скорости удаления радикалов из системы; при этом понизится значение f_g и $f_s + f_g$ станет равной $f_b(\alpha - 1)$, и снова произойдет взрыв. Изменение функций f_s, f_g и $f_b(\alpha - 1)$ с давлением схематически представлено на рис. 32.

Как следует из вышеприведенного рассмотрения, нижний предел зависит от поверхностной рекомбинации, а это означает, что он должен быть очень чувствителен к природе и размерам стенок сосуда. Покрытие поверхности

веществами, затрудняющими рекомбинацию, увеличит взрывчатость смеси и приведет к снижению нижнего взрывного предела.

Тот же эффект можно получить, увеличивая размеры сосуда; радикалы будут дольше добираться до стенок, и рекомбинация замедлится. Это явление наблюдается для многих реакций, в том числе и для системы водород — кислород [44]. Грубо говоря, найдено, что произведение давлений двух газов при нижнем пределе обратно пропорционально квадрату диаметра сосуда. Посторонние газы также снижают нижний предел, затрудняя диффузию к стенкам.

Как следует ожидать, второй предел не чувствителен к форме и размерам реакционного сосуда. Посторонние газы дезактивируют молекулы и препятствуют взрыву, а это означает, что они снижают второй предел.

Реакция водорода с кислородом

Детальный механизм реакции водорода с кислородом очень сложен, так как он включает огромное число элементарных реакций. Основные тонкости реакции тем не менее могут быть объяснены следующей упрощенной схемой реакций, предложенной Хиншельвудом [45]:

(1) $H_2 \longrightarrow 2H$,
(2) $H + O_2 \longrightarrow OH + O$,
(3) $O + H_2 \longrightarrow OH + H$,
(4) $H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$,
(5) $HO_2 \longrightarrow$ Гибель на стенке,
(6) $HO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + OH$,
(7) $OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$,
(8) $H \longrightarrow$ Гибель на стенке,
(9) $OH \longrightarrow$ Гибель на стенке.

Реакции (2) и (3) — реакции разветвления цепей. В реакции (4) образуется сравнительно стабильный радикал HO_2, который может продиффундировать к стенке и на ней погибнуть; он также может прореагировать с водородом [реакция (6)]; эта реакция приобретает особенно большое значение при высоких давлениях вблизи третьего предела.

Особенностью рассматриваемой системы является то, что радикалы, по-видимому, не гибнут в газовой фазе.

В нижнем взрывном пределе гибель радикалов в основном происходит по реакциям (8) и (9), а реакции (4), (5) и (6) несущественны. Условие стационарности при низких давлениях для атомов водорода дается выражением

$$v_i - k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2] + k_7[OH][H_2] - f_8[H] = 0, \quad (69)$$

для атомов кислорода —

$$k_2[H][O_2] - k_3[O][H_2] = 0, \quad (70)$$

а для гидроксильных радикалов —

$$k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2] - k_7[OH][H_2] - f_9[OH] = 0. \quad (71)$$

В этих уравнениях v_i — скорость реакции (1), которая, разумеется, требует наличия третьего тела, а f_8 и f_9 — коэффициенты скоростей реакций (8) и (9), зависящие от концентрации.

Если сложить уравнения (69) и (70), то можно получить

$$v_i + k_7[OH][H_2] - f_8[H] = 0, \quad (72)$$

а суммирование уравнений (70) и (71) дает

$$2k_2[H][O_2] - k_7[OH][H_2] - f_9[OH] = 0. \quad (73)$$

Исключая из этих уравнений [H], получаем

$$[OH] = \frac{2v_i k_2 [O_2]}{k_7 f_8 [H_2] + f_8 f_9 - 2k_2 k_7 [H_2][O_2]}. \quad (74)$$

Отсюда скорость образования воды равна

$$v = k_7[OH][H_2] = \frac{2v_i k_2 k_7 [H_2][O_2]}{k_7 f_8 [H_2] + f_8 f_9 - 2k_2 k_7 [H_2][O_2]}. \quad (75)$$

Сумма $k_7 f_8 [H_2] + f_8 f_9$ относится к гибели радикалов на стенке; повышение давления, затрудняя диффузию радикалов к поверхности, уменьшает эту сумму настолько, что знаменатель может стать равным нулю, и тогда скорость реакции будет неопределенно велика.

При некотором повышении давления реакции (8) и (9) становятся несущественными, так как лишь немногие радикалы достигают стенок. Теперь более важную роль начинает играть реакция (4), и образовавшиеся радикалы HO_2

либо гибнут на стенках [по реакции (5)], либо реагируют дальше [по реакции (6)]. Последняя реакция особенно важна при очень высоких давлениях; ее наличие и обусловливает существование третьего предела. Второй взрывной предел соответствует давлению, при котором реакция третьего порядка, реакция (4), становится заметной в общем балансе реакций разветвления.

Окисление углеводородов

Существует большое число работ по окислению углеводородов. Эти реакции имеют много общего с реакцией взаимодействия кислорода с водородом, но проявляют одну дополнительную особенность; при определенных условиях в системе наблюдается особого типа вспышка, которую называют «холодным» пламенем. Наличие такого рода пламен объясняют с помощью предложенной Семеновым гипотезы о *вырожденном разветвлении цепей.*

В реакциях окисления углеводородов часто обнаруживается период индукции, за которым следует очень быстрая реакция. В индукционном периоде в системе образуются следы альдегидов; если с самого начала реакции добавить альдегиды, то индукционный период можно сократить или снять совсем. При окислении углеводородов образуются также перекиси, но их образование можно подавить, обработав стенки реакционного сосуда хлористым калием.

Холодные пламена характеризуются резким изменением давления в процессе окисления углеводородов и появлением люминесценции. Обычно эти пламена слабо окрашены, и в этот момент в реакции можно аналитически обнаружить перекиси и альдегиды. Основной источник свечения пламени, как было показано [46], — электронно-возбужденный формальдегид. Таупенд с сотрудниками изучил пределы температур и давлений, в которых наблюдаются холодные пламена и взрывы; типичный результат представлен на рис. 33. Для всех углеводородов температурный интервал, в котором встречаются холодные пламена, лежит между 280 и 410°. Взрывы наблюдаются при более высоких температурах и давлениях, и, как можно видеть из рис. 33, взрывной полуостров заключен между

двумя предельными температурами в отличие от реакции водорода с кислородом, для которой взрывная область ограничивается двумя предельными *давлениями.*

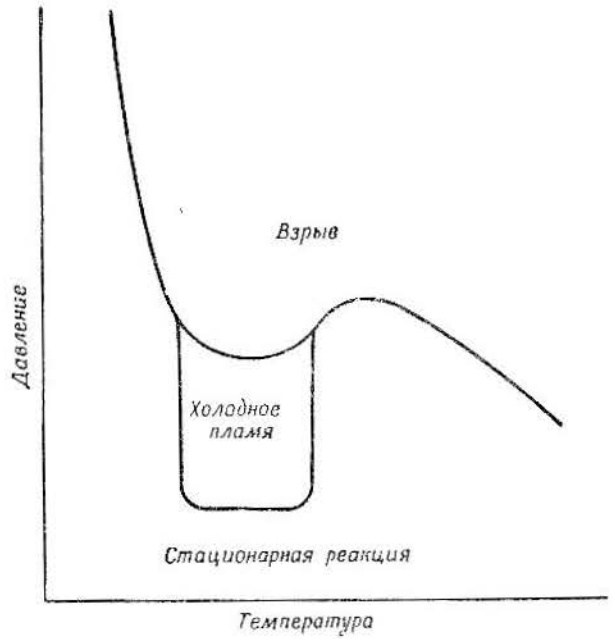
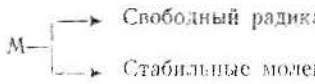
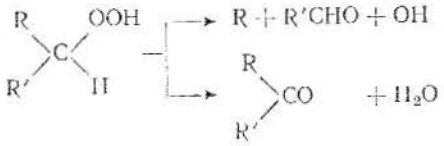


Рис. 33. Взрывной предел и предел холодно-пламенной реакции для типичной реакции газофазного окисления углеводорода.

Объяснение этой основной особенности окисления углеводородов дает гипотеза Семенова [47] о вырожденном разветвлении цепей. Его идея состоит в том, что в некоторых реакциях образуется промежуточный продукт M, который может образовать либо радикал, либо стабильную молекулу:



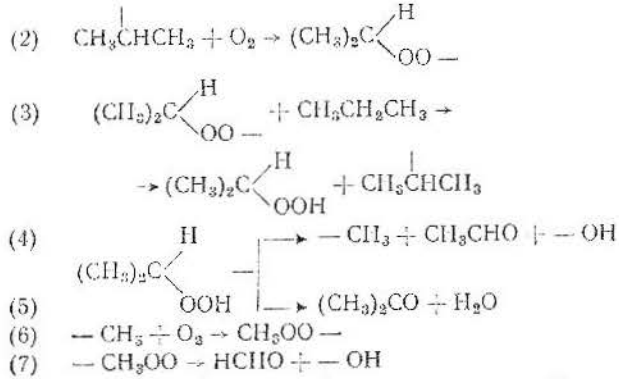
Пусть, например, M есть промежуточно образовавшаяся гидроперекись, которая может распадаться с образованием либо двух свободных радикалов (один из которых OH), либо кетона и воды:



Время жизни промежуточного продукта M довольно велико, так что разветвление может задержаться; этим объясняется медленное нарастание числа свободных радикалов, в результате чего и наблюдается период индукции. При окислении углеводородов количество радикалов растет во времени так медленно, что прежде, чем скорость станет очень высокой (т. е. прежде, чем произойдет взрыв), начнет сказываться уменьшение количества реагентов, и скорость реакции снизится. Холодные пламена представляют собой вырожденные взрывы; скорость реакции высока, но не так, как в обычном взрывном процессе. Наблюдающиеся при окислении углеводородов взрывы являются термическими и происходят за счет саморазогрева [48].

Наличие верхнего и нижнего температурных взрывных пределов объясняется следующим образом. Нижний предел является результатом того, что вырожденные разветвления с понижением температуры происходят настолько редко, что связанный с этим рост числа свободных радикалов совершенно несуществен. Причина верхнего предела — увеличение роли какой-то из реакций обрыва цепей, которая конкурирует с медленной реакцией разветвления и приобретает относительно большее значение с повышением температуры. В результате при некоторых условиях получаются отрицательные температурные коэффициенты реакций окисления.

Для реакций окисления углеводородов ряд авторов предлагает различные типичные механизмы. Например, Уолш [49] предложил общий механизм, который для *н*-пропана будет выглядеть следующим образом:



Формальдегид, образующийся по реакции (7), подвергается дальнейшему разложению и окислению. Следует обратить внимание на то, что радикал $(CH_3)_2CHOO$ сам по себе не распадается, но реагирует с углеводородом с образованием гидроперекиси, участвующей в вырожденных разветвлениях [реакции (4) и (5)].

Реакции полимеризации

Реакциями полимеризации называют такие реакции, в которых некоторое число молекул, вступая во взаимодействие, образует одну большую молекулу. В том случае, когда при взаимодействии каждой пары молекул выделяется молекула воды, реакцию полимеризации определяют как реакцию *конденсационного* типа. Те процессы, в которых идет лишь присоединение одной молекулы к другой, называют *соединительной* полимеризацией.

Газофазная полимеризация — это реакция, протекающая обычно по сложному механизму — либо по молекулярному, либо с участием свободных радикалов. Рассмотрим кинетические особенности реакций этих двух типов. Реакции полимеризации, протекающие по ионному механизму, будут обсуждены во второй главе второй части.

Молекулярные механизмы

Простой пример такого рода взаимодействия — это реакция какого-либо гликоля с дикарбоновой кислотой; па-

пример, реакция этиленгликоля с янтарной кислотой идет по следующему механизму:

(1) $$HOOC(CH_2)_2COOH + HO(CH_2)_2OH \rightarrow HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OH + H_2O$$

(2) $$HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OH + HOOC(CH_2)_2COOH \rightarrow HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_2COOH + H_2O$$

(3) $$HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_2COOH + HO(CH_2)_2OH \rightarrow HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OH + H_2O$$

и т. д.

Пусть скорость каждой реакции прямо пропорциональна концентрации гликоля и кислоты (это наблюдается в присутствии постоянного количества кислотного катализатора); тогда можно провести следующий расчет. Пусть c — концентрация функциональных групп (OH или COOH) в любой промежуток времени t; тогда

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2, \tag{76}$$

причем предполагается, что k одинакова для каждой реакции. Интегрирование этого уравнения при условии, что $c = c_0$ при $t = 0$, дает

$$\frac{c_0 - c}{cc_0} = kt. \tag{77}$$

Если f есть некоторая доля функциональных групп, этерифицирующихся за время t, то

$$f = \frac{c_0 - c}{c_0}, \tag{78}$$

и, исключая c из уравнений (77) и (78), получим

$$\frac{1}{1-f} - 1 = c_0 kt. \tag{79}$$

Теперь, строя график зависимости $1/(1-f)$ от t, можно получить прямую линию при условии, что предположение о константе k правильно. Флори [50] проверил это соотношение на многих реакциях.

Более общая трактовка кинетики молекулярной полимеризации дана Досталем и Раффом [51]. Все индивидуальные реакции можно записать в виде

$$M_m + M_n = M_{m+n},$$

где M_m и M_n представляют собой цепочки из m и n мономеров соответственно; m и n принимают различные значения, начиная от единицы и выше. Мономер M_1 может удаляться из системы по реакции с самим собой или с другой присутствующей в системе молекулой; скорость убывания будет равна

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k[M_1]^2 + k[M_1][M_2] + \dots \tag{80}$$

Это выражение можно записать иначе:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k[M_1]\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]. \tag{81}$$

Молекула, содержащая две мономерные молекулы, может образоваться при взаимодействии двух мономеров и исчезнуть по реакции с молекулой любой длины; скорость накопления ее равна

$$\frac{d[M_2]}{dt} = \frac{1}{2}k[M_1]^2 - k[M_2]\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]. \tag{82}$$

Множитель $^1/_2$ вводится потому, что на образование одного димера расходуется два мономера.

Общая скорость накопления n-мера выразится следующим образом:

$$\frac{d[M_n]}{dt} = \frac{1}{2}k\sum_{s=1}^{s=n-1}[M_s][M_{n-s}] - k[M_n]\sum_{s=1}^{\infty}[M_n]. \tag{83}$$

Складывая все эти уравнения, можно получить

$$\frac{d\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]}{dt} = -\frac{1}{2}k\left(\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]\right)^2. \tag{84}$$

Если $[M_1]_0$ — концентрация мономера в начале реакции и $\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]$ — число всех молекул в момент времени t, то доля прореагировавших ко времени t молекул такова:

$$f = \frac{[M_1]_0 - \sum_{n=1}^{\infty} [M_n]}{[M_1]_0}. \qquad (85)$$

Решая совместно уравнения (84) и (85), можно прийти к выражению

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{2}[M_1]_0 k (1-f)^2. \qquad (86)$$

Интегрирование этого уравнения даст

$$f = \frac{[M_1]_0 kt}{2 + [M_1]_0 kt}. \qquad (87)$$

Полученное выражение эквивалентно уравнению (79). Концентрация n-меров при этом выразится так:

$$[M_n] = [M_1]_0 f^{n-1}(1-f)^2. \qquad (88)$$

Последнее уравнение представляет собой длину полимерной цепи для любой глубины реакции.

Свободно-радикальные механизмы реакций

Непредельные соединения, такие, как этилен и стирол, обычно полимеризуются по свободно-радикальному механизму. Реакция идет как в газовой, так и в жидкой фазе или в растворе; во всех случаях наблюдаются свободно-радикальные процессы. Но природа инициирования реакции в различных условиях различна.

Иногда, например в случае этилена, инициирование может осуществляться термическим путем, при этом образуется бирадикал —CH_2—CH_2—. В случае винилацетата инициирование полимеризации чаще всего осуществляется при зарождении свободных радикалов под действием света, что дает возможность проводить полимеризацию при обычных температурах. Реакция полимеризации может начаться с внедрения в мономер свободного радикала; так, полимеризацию винилацетата могут индуцировать атомы водорода и метильные радикалы. Катализированную полимеризацию можно осуществить с помощью кислорода и перекисей; последние легко образуют свободные радикалы, распадаясь по связи О—О. Реакции продолжения и обрыва

цепей одинаковы во всех случаях, поэтому рассмотрим общую схему реакций полимеризации без учета тонкостей реакции инициирования.

Реакция продолжения цепи непременно включает присоединение радикала к двойной связи

$$R + R'CH = CH_2 \rightarrow R'CH - CH_2R.$$

При этом образуется другой радикал, который, со своей стороны, также присоединяется по двойной связи. Реакция может продолжаться до образования длинного радикала, который, наконец, прореагирует с другим радикалом, давая молекулу.

Общую схему реакций такого типа полимеризации можно представить следующим образом:

(1) $? \rightarrow R_1$ Инициирование

(2) $R_1 + M \rightarrow R_2$

(3) $R_2 + M \rightarrow R_3$

. . . . . Продолжение цепи

(4) $R_{n-1} + M \rightarrow R_n$

(5) $R_n + R_m \rightarrow M_{n+m}$ Обрыв цепи

Здесь M — молекула мономера, R_1 — инициирующий полимеризацию свободный радикал, R_n — радикал, состоящий из радикала R_1 с присоединенной к нему цепочкой из $n-1$ мономерных молекул. Пусть начальная скорость образования радикала R_1 равна v_i, константа скорости всех реакций продолжения цепей одинакова и равна k_p. В реакции обрыва могут участвовать любые радикалы (которые могут быть и одинаковыми); константу скорости обрыва обозначим через k_t.

Метод стационарных концентраций приведет к следующему набору уравнений. Первое из них, относящееся к R_1, таково:

$$v_i - k_p[R_1][M] - k_t[R_1]([R_1] + [R_2] + \ldots) = 0. \qquad (89)$$

Последнее слагаемое, соответствующее удалению радикала R_1 по реакциям с R_1, R_2, R_3 и т. д., можно записать в виде суммы, и тогда

$$v_i - k_p[R_1][M] - k_t[R_1]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n] = 0. \qquad (90)$$

Аналогично для R_2 получаем

$$k_p[R_1][M] - k_p[R_2][M] - k_t[R_2]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n] = 0. \quad (91)$$

И вообще для R_n имеем уравнение

$$k_p[R_{n-1}][M] - k_p[R_n][M] - k_t[R_n]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n] = 0. \quad (92)$$

Сумма всех этих уравнений равна

$$v_i - k_t\left(\sum_{n=1}^{\infty}[R_n]\right)^2 = 0. \quad (93)$$

Таким образом,

$$\sum_{n=1}^{\infty}[R_n] = \left(\frac{v_i}{k_t}\right)^{1/2}. \quad (94)$$

Скорость расходования мономера может быть выражена уравнением

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n] = \quad (95)$$

$$= k_p\left(\frac{v_i}{k_t}\right)^{1/2}[M]. \quad (96)$$

Можно рассмотреть некоторые частные случаи, соответствующие различным реакциям инициирования. Так, скорость термического инициирования иногда бывает пропорциональна квадрату концентрации мономера

$$v_i = k_i[M]^2, \quad (97)$$

и тогда

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2}[M]^2. \quad (98)$$

Таким образом, наблюдается процесс второго порядка.

Этот случай обнаруживается при газофазной полимеризации стирола.

Инициирование может осуществляться по реакции второго порядка между катализатором C и мономером, и тогда скорость его

$$v_i = k_i[C][M]. \quad (99)$$

При этом скорость полимеризации запишется так:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2}[M]^{3/2}[C]^{1/2}. \quad (100)$$

Реакция полимеризации стирола, катализируемая перекисью бензоила, описывается именно этим законом.

При фотохимическом инициировании скорость инициирования равна

$$v_i = I, \quad (101)$$

где I — интенсивность поглощенного света в квантах на моль в секунду. Тогда скорость полимеризации

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{I}{k_t}\right)^{1/2}M. \quad (102)$$

Фотохимические процессы можно использовать для получения значений констант скоростей индивидуальных реакций.

ЗАДАЧИ

1. Воспользовавшись уравнением (22) и следующими значениями энергий активации

$$E_1 = 45{,}2\ ккал/моль,\quad F_2 = 17{,}6\ ккал/моль,\quad E_3 = 1{,}2\ ккал/моль$$
$$E_4 = 1{,}2\ ккал/моль,\quad E_5 = 0\ ккал/моль,$$

рассчитайте эффективную энергию активации реакции брома с водородом: а) в начале процесса и б) в присутствии большого избытка бромистого водорода.

2. С помощью метода стационарных концентраций выведите выражение для скорости реакций хлора с водородом по схеме, представленной на стр. 167. Скорость образования хлористого водорода можно принять равной $k_3[H][Cl]$, так как k_2 много меньше k_3. Можно также в уравнениях пренебречь членами с $[H][O_2]^2$.

Получите выражение для скорости: а) при полном отсутствии кислорода, б) в присутствии кислорода. Воспользуйтесь значениями

$$E_1 = 28\ ккал/моль,\quad E_2 = 6\ ккал/моль,\quad E_3 = 2\ ккал/моль,$$
$$E_4 = 0\ ккал/моль,\quad E_6 = 0\ ккал/моль$$

и вычислите эффективную энергию активации в обоих случаях.

3. Воспользовавшись уравнением (27) и следующими энергиями активации

$$E_1 = 24{,}6\ ккал/моль,\quad E_{-1} = 0\ ккал/моль,\quad E_2 = 3{,}0\ ккал/моль,$$

вычислите эффективную энергию активации для реакции разложения озона а) в случае полного отсутствия кислорода и б) в присутствии избытка кислорода.

4. Докажите, что действительно механизм реакции разложения этана, включающий бимолекулярную реакцию инициирования и рекомбинацию по механизму $\beta\mu$, приводит к общему порядку реакции, равному $^3/_2$.

5. Выведите уравнение (58) на основе предложенного механизма.

6. Воспользовавшись методом стационарных концентраций, покажите, что механизм реакции разложения диметилового эфира, рассмотренный на стр. 190 при первом порядке инициирования и рекомбинации по типу $\beta\mu$, действительно приводит к общему половинному порядку.

7. Для газофазного автоокисления окиси углерода был предложен следующий механизм:

$$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O,$$
$$O + CO + M \rightarrow CO_2^* + M,$$
$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M,$$
$$O_3 + CO \rightarrow CO_2 + 2O,$$
$$O_3 + CO + M \rightarrow CO_2 + O_2 + M,$$
$$CO_2^* + M \rightarrow O + CO + M,$$
$$CO_2^* + O_2 \rightarrow CO_2 + 2O,$$
$$CO_2^* \rightarrow CO_2 + h\nu.$$

Воспользовавшись методом стационарных концентраций для CO_2^*, O и O_3, получите выражения для а) скорости образования CO_2 и б) скорости высвечивания. M, третье тело, может быть либо O_2, либо CO.

8. На основе механизма Кюхлера и Тейле для реакции разложения этана рассчитайте эффективные предэкспоненциальный множитель и энергию активации, воспользовавшись следующими данными:

Реакция	A, $сек^{-1}$ или $см^3/моль \cdot сек$	E, ккал/мол
$C_2H_6 + C_2H_6 = 2CH_3 + C_2H_6$	$6{,}5\times10^{17}$	70,2
$CH_3 + C_2H_6 = CH_4 + C_2H_5$	$2{,}0\times10^{11}$	10,4
$C_2H_5 = C_2H_4 + H$	$3{,}0\times10^{14}$	39,5
$H + C_2H_6 = H_2 + C_2H_5$	$3{,}4\times10^{12}$	6,8
$C_2H_5 + C_2H_5 = C_4H_{10}$	$1{,}6\times10^{12}$	0

9. Воспользовавшись данными задачи 8, вычислите концентрацию атомов водорода и этильных радикалов при 600° и давлении 400 *мм рт. ст.*

10. Используя данные задачи 8, рассчитайте длину цепи для реакции при 600°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonner W. D., Gore W. L., Yost D. M., J. Am. Chem. Soc., **57**, 2723 (1935).
2. Steacie E. W. R., Atomic and Free Radical Reactions, Reinhold Publ. Corporation, New York, 1954, Ch.2; Jennings K. R., Quart Revs., **15**, 237 (1961); Kaufman F., Progress in Reaction Kinetics, Vol. I, Ed. G. Porter, Pergamon Press, 1961.
3. Paneth F., Hofeditz W., Ber., **B62**, 1335 (1929); Paneth F., Lautsch W., Ber., **B64**, 2702 (1931).
4. Rice F. O., Johnston W. R., Evering B. L., J. Am. Chem. Soc., **54**, 3559 (1932).
5. Rice F. O., Glasebrook A. L., J. Am. Chem. Soc., **55**, 4329 (1933); **56**, 2381, 2472 (1934).

ГЛАВА I

Реакции в растворах. Общие принципы

Физика жидкого состояния еще далеко не так понятна, как физика газообразного и твердого состояний. Силы взаимодействия между молекулами в газовой фазе несущественны, поэтому поведение молекул описывается в основном статистическими законами и может рассматриваться кинетикой как некоторое статистическое скопление. Твердые тела с регулярной структурой также могут быть описаны достаточно удовлетворительно. И, напротив, жидкости, не имеющие ни полного статистического распределения, ни полностью регулярной структуры, представляют трудность для их точного описания. Поэтому, имея дело с реакциями в растворах, приходится прибегать к гораздо менее фундаментальным и более эмпирическим правилам, чем в случае газофазных реакций и реакций, протекающих в твердых телах или на их поверхностях. Несмотря на это, в настоящее время имеется сравнительно много сведений о жидкофазных реакциях, особенно о некоторых их классах.

Существуют различные типы жидкофазных реакций. В некоторых из них растворитель не играет существенной роли; он действует только как заполнитель пространства и только таким образом влияет на скорость реакции. К реакциям такого типа можно отнести термическое разложение пятиокиси азота. Некоторые данные [1] об этом процессе представлены в табл. 1. Для этой реакции, как видно из таблицы, ни константы скорости, ни предэкспоненциальные множители и энергии активации не зависят от растворителя, а также не отличаются от значений, полученных для газовой фазы. Однако в азотной кислоте константа скорости реакции значительно ниже ($0{,}147 \cdot 10^{-5}$ при 25°), а энергия активации выше (28,3 *ккал/моль*), что указывает на активное участие этого растворителя в реакции.

По-видимому, растворители, не оказывающие влияния на скорость реакции, предэкспоненциальные множители и

Таблица 1

Разложение пятиокиси азота

Растворитель	$k \times 10^5$ (25°), $сек^{-1}$	lg A (A в $сек^{-1}$)	E, ккал/моль
Газовая фаза	3,38	13,6	24,7
Четыреххлористый углерод	4,69	13,6	24,2
Хлороформ	3,72	13,6	24,5
1,2-Дихлорэтилен	4,79	13,6	24,4
Дихлорэтилиден	6,56	14,2	24,9
Пентахлорэтан	4,30	14,0	25,0
Нитрометан	3,13	13,5	24,5
Бром	4,27	13,3	24,0

энергии активации, практически не взаимодействуют ни с реагирующими молекулами, ни с активированными комплексами. Но тогда возникает серьезная проблема относительно частоты столкновений между растворенными молекулами по сравнению с газовой фазой. Этот вопрос рассматривался с точки зрения двух теорий: теории столкновений и теории абсолютных скоростей реакций. Теория столкновений для данного случая была развита Рабиновичем [2], который положил в основу своих рассуждений экспериментальные данные о структуре жидкой ртути, полученные в 1930 г. Дебаем и Менке. Ртуть очень простая жидкость; она состоит из атомов, и окружение этих атомов сравнительно регулярно. Воспользовавшись функцией распределения для ртути, полученной Дебаем и Менке, Рабинович рассчитал частоту столкновений между парой выбранных атомов ртути и сравнил ее с частотой столкновений в газовой фазе. Расчет показал, что частота столкновений в жидкости примерно в два-три раза превышает частоту столкновений в газовой фазе.

Эванс и Поляньи [3] рассмотрели этот вопрос с точки зрения теории абсолютных скоростей реакции; аналогичный расчет провел Белл [4]. Так как невозможно записать с удовлетворительной точностью сумму состояний для

молекул в жидкостной фазе (из-за сложности природы их поступательных, вращательных и колебательных движений), теорию абсолютных скоростей реакций более удобно представить в понятиях энтропии активации. Белл воспользовался эмпирическими значениями для энтропий неполярных молекул в растворе и по ним рассчитал энтропии активации для реакции этих молекул. В соответствии с теорией столкновений Белл получил, что частота, с которой сталкиваются молекулы в растворе, примерно втрое выше, чем в газовой фазе. При допущении, что энергии активации реакций одинаковы в газовой и в жидкой фазах, обе теории предсказывают, что скорости реакций в жидкой фазе также примерно втрое выше, чем в газовой.

Представляет определенный интерес вопрос о том, каково распределение столкновений в растворе во времени. Эта проблема экспериментально была изучена Рабиновичем и Вулом [2]. Они изготовили механическую модель, состоящую из лотка, на котором находилось некоторое число шаров. При встряхивании лотка шары могли двигаться, и имелась возможность с помощью электрического метода подсчитать число столкновений между данной парой шаров. Газовая фаза в таком опыте представляется очень малым числом шаров, в то время как жидкая фаза — большим числом шаров, сравнительно плотно уложенных. В результате было обнаружено, что частота столкновений между данной парой почти не зависит от общего числа шаров, но распределение столкновений при большом числе шаров совершенно иное. Было также найдено, что парные соударения происходили в основном в тех местах, где шары были уложены наиболее плотно, а не там, где их было меньше. Причина этого заключается в том, что после того, как осуществилось первое столкновение среди плотно упакованных шаров, окружающие шары образуют что-то вроде «клетки», удерживающей на некоторое время столкнувшиеся шары вместе, в результате чего они могут столкнуться еще несколько раз, прежде чем разойдутся. Это увеличение числа столкновений внутри данного скопления не вносит никакой разницы в реакцию, которая протекает с определенной энергией активации, так как эта реакция происходит сравнительно редко и нужно учитывать все столкновения. Однако в случае реакции, идущей без энергии активации,

как, например, реакции рекомбинации свободных радикалов, увеличение числа парных столкновений в скоплении шаров внесет серьезный вклад в предэкспоненциальный множитель, так как реакция произойдет при первом же столкновении в любом скоплении шаров и на ее скорости не скажутся остальные столкновения. Поэтому для таких реакций предэкспоненциальный множитель обратно пропорционален среднему времени жизни этих скоплений.

Этот эффект называют *клеточным эффектом*, или *эффектом Франка — Рабиновича* [5]; он имеет существенное значение в некоторых реакциях. Например, в случае фотохимических реакций в растворах пара образовавшихся в какой-то момент свободных радикалов займет свою клетку, окруженную молекулами растворителя, и может оказаться, что рекомбинация произойдет прежде, чем эти радикалы смогут разойтись. Явление такого рода называют *первичной рекомбинацией*, в отличие от *вторичной рекомбинации*, которая совершается уже после того как радикалы отдалятся друг от друга.

Все сказанное выше в основном относилось к реакциям, идущим в инертных растворителях, которые почти не влияют на кинетику взаимодействия. Но существует множество реакций, которые совсем не идут в газовой фазе; например, только в жидкости протекает реакция образования четвертичного иона аммония из иодистого этила и триэтиламина:

$$C_2H_5I + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_4N^+I^-.$$

Растворитель совершенно необходим для этой реакции, так как он приводит к стабилизации активированного комплекса; свойства активированного комплекса подобны свойствам продукта реакции, а потому ионный растворитель наиболее предпочтителен для этой реакции. Некоторые данные [6, 7] по исследованию вышеуказанной реакции представлены в табл. 2, из которой следует, что кинетика реакции при переходе от неполярного растворителя, например гексана и толуола, к полярному (нитробензолу) меняется в очень широких пределах. Предэкспоненциальный множитель почти один и тот же для всех реакций и колеблется от 10^4 до 10^5 *л/моль·сек*; его величина гораздо меньше, чем следовало ожидать из теории столкновений

Таблица 2

Взаимодействие иодистого этила и триэтиламина

Растворитель	$k \times 10^5$ (100°), *л·моль·сек*	lg *A* (*A* в *л/моль × × сек*)	*E*, *ккал/моль*
Гексан	0,5	4,0	16,0
Толуол	25,3	4,0	13,0
Бензол	39,8	3,3	11,4
Бромбензол	166,0	4,6	12,5
Ацетон	265,0	4,4	11,9
Бензонитрил	1125,0	5,0	11,9
Нитробензол	1383,0	4,9	11,9

($\sim 10^{11}$ *л/моль·сек*). Различия слишком велики, чтобы их можно было объяснить какими-то структурными влияниями. В жидком состоянии существует небольшая вращательная степень свободы, так что не наблюдается слишком большой потери вращательной энтропии при образовании активированного комплекса. А из этого следует, что низкий предэкспоненциальный множитель отражает какое-то специфическое влияние растворителя, природа которого будет рассмотрена позднее.

В этой реакции так же, как и в других реакциях с существенным влиянием растворителя, очень важно учитывать электростатические силы, действующие между растворителем и растворенными молекулами. В реакциях между ионами эти силы вообще являются преобладающими в кинетике взаимодействия, которая часто очень точно может быть описана путем учета только электростатики. С другой стороны, в реакциях между сильно полярными молекулами или в реакциях, в которых образуется сильно полярный активированный комплекс, также очень важно принимать во внимание электростатические силы, хотя здесь нельзя пренебрегать и другими факторами. Рассмотрим теперь реакции, в которых существен электростатический эффект,

Реакции между ионами

Теоретическая трактовка реакций между ионами сравнительно проста, поэтому они и рассматриваются вначале; для этого требуется точное знание лишь электростатических сил, действующих между ионами, так как они гораздо сильнее, чем неэлектростатические силы. Приведенная здесь теоретическая трактовка описывает не только простые реакции рекомбинации ионов, но и реакции, в которых происходит образование и разрыв ковалентных связей.

Для реакций между ионами получен один поразительный результат, состоящий в том, что предэкспоненциальный множитель очень сильно зависит от зарядов ионов. Это положение иллюстрируется в табл. 3 (стр. 228). Обнаружено, что предэкспоненциальные множители для реакций между ионами противоположного знака сильно превышают обычно наблюдаемые, в то время как для реакций ионов одинакового знака предэкспоненты ненормально низки. Таким образом, налицо очень важное влияние электростатического притяжения и отталкивания. Посмотрим на этот эффект с точки зрения теории столкновений; если ионы имеют противоположные знаки, то они будут сталкиваться значительно чаще за счет имеющихся между ними сил притяжения, в то время как ионы одного знака будут сталкиваться реже. Многие авторы, но в основном Скетчард [8] и Мелвин-Хьюз [9], занимались исследованиями в этом направлении, и в результате появилась модифицированная теория столкновений, применимая к реакциям с электростатическим взаимодействием. Здесь можно воспользоваться и теорией абсолютных скоростей реакций. Но вначале рассмотрим общую проблему влияния растворителя на скорости и предэкспоненциальные множители реакций в растворе, а затем на основе теории Дебая — Хюккеля попытаемся выяснить причины влияния ионной силы раствора на скорость взаимодействия.

Влияние растворителя

Подход к описанию реакции с помощью метода переходного состояния как всегда начинается с вычисления изменения свободной энергии при переходе из исходного в активированное состояние. Согласно этой теории, константа скорости реакции связана со свободной энергией активации соотношением

$$k = \frac{\kappa T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT}. \qquad (1)$$

В случае реакций между ионами электростатическое взаимодействие вносит значительный вклад в свободную энергию активации. Предложено несколько теоретических подходов к описанию электростатического взаимодействия; здесь рассматривается простейший. Согласно этому подходу, заряженные ионы представляются как проводящие шары, а растворитель рассматривается как непрерывный диэлектрик, имеющий постоянную величину диэлектрической проницаемости ε. Хотя такой подход является слишком упрощенным, тем не менее его с успехом используют во многих случаях и даже придают ему полуколичественный смысл. Этот подход можно несколько усовершенствовать, приняв, например, что диэлектрическая проницаемость меняется, а это в свою очередь приводит к определенным эффектам; к сожалению, такая обработка очень сложна и не так уж проясняет дело.

Итак, по теории абсолютных скоростей реакций должно наблюдаться увеличение свободной энергии при переходе от исходного состояния в активированное, в отличие от теории столкновений, согласно которой при электростатическом взаимодействии изменяется частота столкновений. Таким образом, метод абсолютных скоростей более гибок, чем теория столкновений, так как можно представить себе самые различные структуры активированного комплекса в зависимости от детального механизма рассматриваемой реакции. В простейшем случае, когда реагирующие молекулы только подходят друг к другу и остаются неизменными в переходном состоянии, обе теории становятся эквивалентными.

Наиболее простой случай взаимодействия двух ионов в растворе изображен на рис. 1. Здесь реагенты представляют собой проводящие шары с радиусами r_A и r_B и зарядами $z_A e$ и $z_B e$, где e — заряд электрона, а z_A и z_B — целые числа (положительные или отрицательные), обозначающие число зарядов на каждом ионе. Вначале расстояние между ионами может быть любым, и предполагается, что при соединении

в активированном комплексе эти ионы не затрагиваются (т. е. их заряды не взаимодействуют), а расстояние между их центрами равно d_{AB}. Когда ионы находятся друг от друга

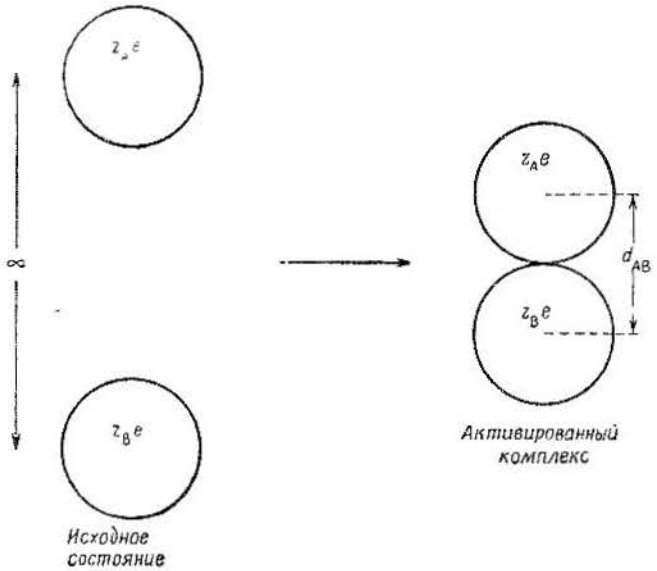


Рис. 1. Простая модель реакции между двумя ионами с зарядами $z_A e$ и $z_B e$ в среде с диэлектрической проницаемостью ε.
Так называемая модель «сближенных шаров».

на расстоянии x, сила взаимодействия между ними равняется

$$F = \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon x^2}. \tag{2}$$

Работа, которую нужно произвести, чтобы сместить эти ионы на расстояние dx, равна

$$dw = -\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon x^2}\, dx. \tag{3}$$

(Отрицательный знак в формуле означает, что x уменьшается на dx, когда ионы сближаются на dx). Работа, которую нужно произвести, чтобы сблизить ионы от исходного

неопределенного расстояния до расстояния d_{AB}, выражается следующим образом:

$$w = -\int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon x^2}\, dx = \tag{4}$$

$$= -\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon d_{AB}}. \tag{5}$$

Если ионы несут одинаковые знаки, то эта работа будет положительна, и наоборот. Произведенная при этом работа равняется вкладу в изменение свободной энергии, которое наблюдается за счет электростатического взаимодействия в процессе движения ионов друг к другу.

Кроме электростатического члена, в выражении для свободной энергии, конечно, имеется и неэлектростатический член, $\Delta G^{\neq}_{\text{н.э.с.}}$. Тогда изменение свободной энергии активации, приходящейся на молекулу, можно записать так

$$\frac{\Delta G^{\neq}}{N} = \frac{\Delta G^{\neq}_{\text{н.э.с.}}}{N} + \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon d_{AB}}, \tag{6}$$

а уравнение для константы скорости будет выглядеть следующим образом*:

$$k = \frac{\kappa T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}_{\text{н.э.с.}}/RT} e^{-z_A z_B e^2/\varepsilon d_{AB} \kappa T}. \tag{7}$$

Полученное выражение можно прологарифмировать:

$$\ln k = \ln \frac{\kappa T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}_{\text{н.э.с.}}/RT} - \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon d_{AB} \kappa T}, \tag{8}$$

а затем упростить**:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon d_{AB} \kappa T}. \tag{9}$$

---

* Первый экспоненциальный член содержит RT, т. е. $\Delta G^{\neq}_{\text{н.э.с.}}$ — это свободная энергия на моль, а так как $z_A z_B e^2/\varepsilon d_{AB}$ является свободной энергией, приходящейся на молекулу, то в знаменателе второго члена стоит κT.

** Выражение этого типа получено Скетчардом [8], но его метод решения — совершенно иной.

Константа скорости k_0 будет равна k в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью, когда последний член в уравнении (9) равен нулю.

Из уравнения (9) следует, что логарифм константы скорости ионной реакции должен быть обратно пропорционален

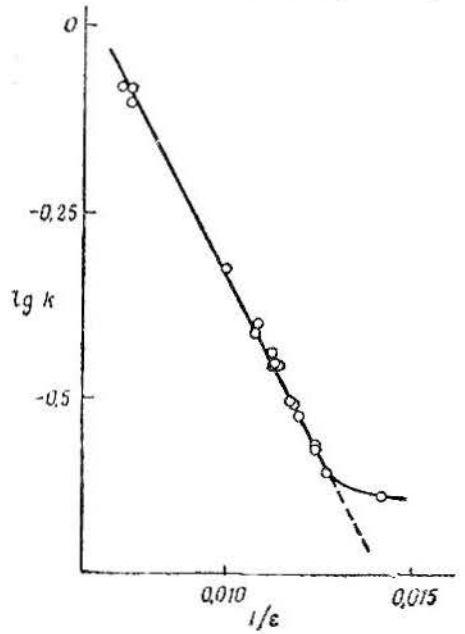


Рис. 2. График зависимости $\lg k$ от обратной величины диэлектрической проницаемости для реакции между ионами бромацетата и тиосульфата в воде.

Используя уравнение (9) при условии, что $z_A z_B$ равно двум, по величине наклона рассчитывается значение d_{AB}, равное примерно 6 Å.

диэлектрической проницаемости. Для проверки этого положения проведено довольно большое число работ, особенно по исследованию какой-либо одной реакции в смесях растворителей, обладающих различными диэлектрическими проницаемостями. В целом действительно обнаружено довольно хорошее соответствие, хотя при очень низких

диэлектрических проницаемостях наблюдаются отклонения от линейного хода. Пример проверки уравнения (9) представлен на рис. 2. Отклонение от линейности в этом случае может быть объяснено тем, что уравнение (9) аппроксимировано не очень удачно, а также возможно, что механизм реакции меняется с изменением растворителя. По наклону кривой зависимости $\lg k$ от $1/\varepsilon$ можно определить $z_A z_B e^2/d_{AB}\kappa T$. Так как в этом выражении все члены, кроме d_{AB}, известны, по величине наклона можно вычислить d_{AB}. Это было сделано для ряда случаев, и полученные значения порядка нескольких ангстрем являются вполне приемлемыми.

Предэкспоненциальные множители

Рассмотренный выше подход дает возможность интерпретировать также и величины предэкспонентов реакций этого типа. Известно, что электростатический вклад в свободную энергию активации равен (на моль)

$$\Delta G^{\neq}_{\text{э. с.}} = \frac{N z_A z_B e^2}{\varepsilon d_{AB}} . \qquad (10)$$

Из термодинамики известно также, что

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P , \qquad (11)$$

т. е. электростатический вклад в энтропию активации таков:

$$\Delta S^{\neq}_{\text{э. с.}} = -\left(\frac{\partial \Delta G^{\neq}_{\text{э. с.}}}{\partial T}\right)_P . \qquad (12)$$

Так как в уравнении (10) от температуры зависит только ε, то

$$\Delta S^{\neq}_{\text{э. с.}} = \frac{N z_A z_B}{\varepsilon^2 d_{AB}}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P = \qquad (13)$$

$$= \frac{N z_A z_B}{\varepsilon d_{AB}}\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_P . \qquad (14)$$

В водных растворах ε равно примерно 80, и множитель $(\partial \ln \varepsilon/\partial T)_P$ в довольно широком температурном интервале остается постоянным и равным —0,0046. Если d_{AB} при-

нять равным 2×10^{-8} *см*, то из уравнения (14) следует, что

$$\Delta S^{\neq}_{э.с.} \approx -10 z_A z_B, \qquad (15)$$

т. е. энтропия активации в водном растворе должна понижаться на 10 единиц на каждую единицу $z_A z_B$. Более того, так как предэкспоненциальный множитель пропорционален $e^{\Delta S^{\neq}R}$, т. е. равен $10^{\Delta S^{\neq}/2{,}303R}$ или $10^{\Delta S^{\neq}/4{,}57}$, то предэкспоненциальный множитель будет уменьшаться в $10^{10/4{,}57}$ раз, т. е. примерно в сто раз на каждую единицу $z_A z_B$. В табл. 3

Таблица 3

Некоторые наблюдаемые и рассчитанные предэкспоненциальные множители и энтропии активации
(Предэкспоненциальный множитель выражен в *л/моль·сек*)

Реагенты	Экспериментальные значения [10]		Рассчитанные значения[а]	
	A	$\Delta S^{\neq}$	A	$\Delta S^{\neq}$
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}+CNS^-$	$\sim10^{19}$	~30	10^{19}	30
$Co(NH_3)_5Br^{2+}+OH^-$	$5\cdot10^{17}$	22	10^{17}	20
$CH_2BrCOOCH_3+S_2O_3^{2-}$	$1\cdot10^{14}$	6	10^{13}	0
$CH_2ClCOO^-+OH^-$	$6\cdot10^{10}$	−12	10^{11}	−10
$ClO^-+ClO_2^-$	$9\cdot10^{8}$	−20	10^{11}	−10
$CH_2BrCOO^-+S_2O_3^{2-}$	$1\cdot10^{9}$	−17	10^{9}	−20
$Co(NH_3)_5Br^{2+}+Hg^{2+}$	$1\cdot10^{8}$	−24	10^{5}	−40
$S_2O_4^{2-}+S_2O_4^{2-}$	$2\cdot10^{1}$	−41	10^{5}	−40
$S_2O_3^{2-}+SO_3^{2-}$	$2\cdot10^{6}$	−30	10^{5}	−40

[а] Если при этом грубом расчете не учитывать электростатику, то значение предэкспонента равно 10^{13}, а энтропия активации равна нулю.

представлены экспериментальные данные, из которых видно, что это соотношение в общем выполняется. Рассмотренный подход, конечно, слишком груб, чтобы ожидать очень хорошего совпадения, но в общем вполне удовлетворителен.

Физический смысл, заключенный в уравнении (15), весьма прост и схематически представлен на рис. 3. В случае (*а*) изображены ионы, имеющие единичные положительные

заряды, поэтому активированный комплекс несет двойной положительный заряд. На окружающие ион молекулы растворителя действуют значительные электростатические силы, приводящие к некоторому уменьшению их степени свободы; этот эффект часто называют *эффектом электронаправлен-*

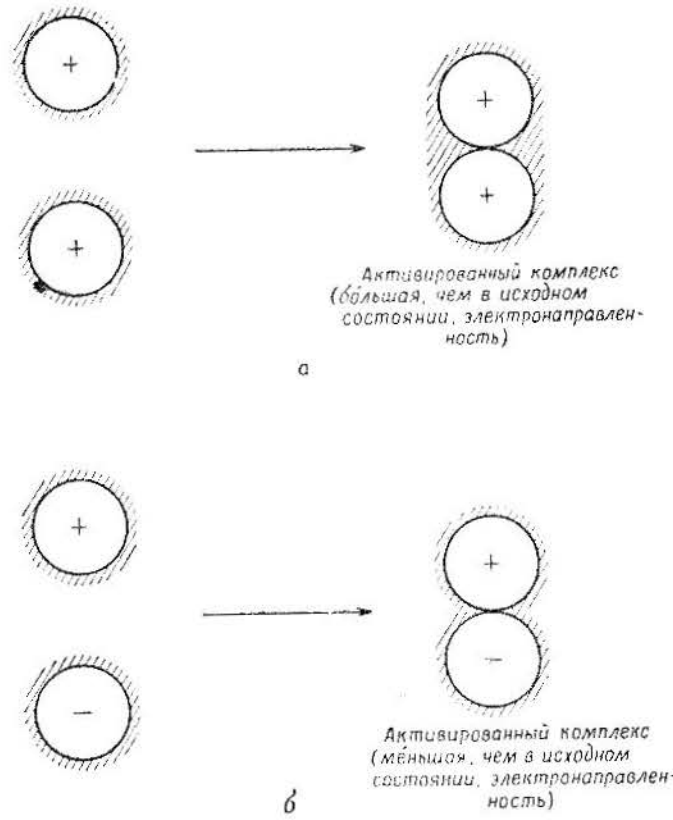


Рис. 3. Объяснение энтропии активации через электронаправленность молекул растворителя.

а — ионы имеют одинаковые знаки и наблюдается электронаправленность в активированном состоянии, в результате чего энтропия понижается и объем активации уменьшается.

б — электронаправленность в активированном состоянии меньше, чем в исходном.

ности. Его результатом является потеря энтропии, уменьшающейся тем больше, чем выше заряд. В рассматриваемом случае наблюдается определенная потеря энтропии в исходном состоянии; она является результатом того, что реагирующие частицы имеют заряд. В активированном состоянии уменьшение энтропии должно быть гораздо больше, так как заряд увеличивается. Действительно, при образовании активированного комплекса происходит потеря энтропии.

В случае (*б*) реагирующие ионы имеют противоположные знаки, и активированный комплекс несет меньший заряд, чем реагенты. Здесь с образованием активированного комплекса эффект электронаправленности снижается и соответственно повышается энтропия.

Ниже будет показано, что величина общего заряда действительно коррелируется с изменением энтропии.

Другая модель

При рассмотрении иной модели активированного комплекса получено несколько другое соотношение [11]. Активированный комплекс можно рассматривать не просто как сближенные шары с зарядами, расположенными в центре каждого шара и находящимися на расстоянии d_{AB}, но и как шар сдвоенного объема. Тогда заряд такого шара будет равен алгебраической сумме зарядов, имевшихся у исходных ионов. Как уже указывалось, при таком подходе получается аналогичный результат, но, по-видимому, истина лежит где-то между этими двумя подходами.

Схема реакции для случая комплекса, представляющего собой сдвоенный шар, изображена на рис. 4. Рассмотрение этого случая основано на выведенном Борном [12] выражении для свободной энергии заряженного иона в растворе. При выводе своего уравнения Борн исходил из следующих положений. Он рассмотрел процесс зарядки проводящей сферы радиуса r от исходного нулевого заряда до конечного заряда, равного ze. Этот процесс совершался путем постепенного подвода зарядов с какого-то неопределенного расстояния малыми порциями по $ed\lambda$, где λ — параметр, изменяющийся от 0 до z. В какой-то момент времени заряд шара может стать равным λe, и если в это время ионы

находятся на расстоянии x, то прирост силы, действующей между ними, будет

$$dF = \frac{\lambda e^2 d\lambda}{\varepsilon x^2}. \qquad (16)$$

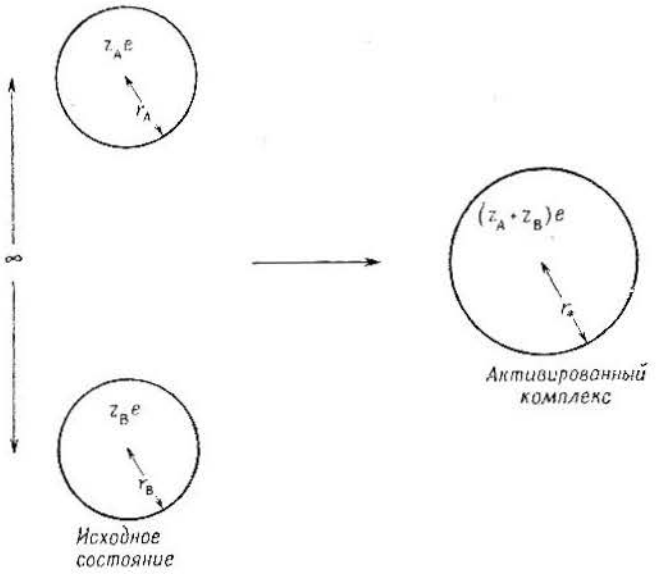


Рис. 4. Единый сферический активированный комплекс.

Работа, которую нужно произвести при перемещении от x до $x - dx$, равна

$$dw = -\frac{e^2 d\lambda dx}{\varepsilon x^2}. \qquad (17)$$

Общую работу, необходимую для приобретения сферой полного заряда, можно подсчитать, решив двойной интеграл, причем x будет меняться от бесконечности до r, а λ — от 0 до z. В результате получим, что

$$w = \frac{e^2}{\varepsilon} \int_0^z \int_\infty^r \frac{\lambda d\lambda dx}{x^2} = \qquad (18)$$

$$= \frac{z^2e^2}{2\varepsilon r}. \qquad (19)$$

Это и будет вкладом в свободную энергию за счет электростатического взаимодействия ионов, т. е.

$$G_{э.с.} = \frac{z^2e^2}{2\varepsilon r}. \qquad (20)$$

В случае процесса, изображенного на рис. 4, электростатическую свободную энергию реагентов и активированного комплекса можно записать в следующем виде:

$$G_{э.с.}(A) = \frac{z_A^2 e^2}{2\varepsilon r_A}, \qquad (21)$$

$$G_{э.с.}(B) = \frac{z_B^2 e^2}{2\varepsilon r_B}, \qquad (22)$$

$$G_{э.с.}(\neq) = \frac{(z_A + z_B)^2 e^2}{2\varepsilon r_{\neq}}. \qquad (23)$$

Таким образом, при возникновении активированного комплекса наблюдается следующее увеличение электростатической свободной энергии:

$$\Delta G_{э.с.}^{\neq} = \frac{e^2}{2\varepsilon}\left[\frac{(z_A + z_B)^2}{r_{\neq}} - \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_B^2}{r_B}\right]. \qquad (24)$$

По аналогии с уравнением (9) можно записать:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{e^2}{2\varepsilon kT}\left[\frac{(z_A + z_B)^2}{r_{\neq}} - \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_B^2}{r_B}\right]. \qquad (25)$$

Это выражение не соответствует уравнению (9), полученному для модели из сближенных шаров, но следует заметить, что уравнение (25) перейдет в уравнение (9), если $r_A = r_B = r_{\neq}$. Вообще имеющиеся экспериментальные данные следует просчитать как по уравнению (9), так и по уравнению (25); тогда появляется некоторая возможность для выбора модели активированного комплекса. По-видимому, при образовании активированного комплекса часто происходит слияние электрических зарядов, хотя, вероятно, это слияние может быть и не полным, т. е. все-таки образования единого сферического комплекса не происходит.

Влияние ионной силы

Общая теория влияния ионной силы на скорость химической реакции была дана Брендстедом [13], Бьеррумом [14], Христиансеном [15] и Скетчардом [8]. Скетчард, кроме того, предложил определенную модель активированного комплекса в ионном растворе и вывел уравнение, связывающее скорость реакции с ионной силой. Рассмотрим реакцию общего типа

$$A + B \rightarrow X \rightarrow \text{Продукты}.$$

По Брендстеду и Бьерруму, промежуточное соединение X представляет собой некий комплекс, образовавшийся путем соединения реагирующих молекул A и B; это не обязательно должен быть активированный комплекс; однако в данном случае удобнее считать, что X является активированным комплексом. В основу теории положено то, что скорость реакции должна быть пропорциональна *концентрации* комплекса X, а не его активности. Поэтому скорость реакции можно записать так:

$$v = k'[X]. \qquad (26)$$

Константу равновесия между активированными комплексами и реагентами A и B можно выразить в виде

$$K = \frac{a_X}{a_A a_B} = \frac{[X^{\neq}]}{[A][B]} \cdot \frac{f_X^{\neq}}{f_A \cdot f_B}, \qquad (27)$$

где a_X, a_A и a_B — активности, а f_X, f_A и f_B — коэффициенты активности. Если подставить выражение (27) в (26), то можно получить

$$v = k_0[A][B]\frac{f_A \cdot f_B}{f_X^{\neq}}. \qquad (28)$$

Логарифмирование уравнения (28) дает

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \frac{f_A f_B}{f_X^{\neq}}. \qquad (29)$$

Согласно теории Дебая—Хюккеля коэффициент активности какого-либо иона связан с его валентностью z и ионной силой I уравнением

$$\lg f = -Qz^2\sqrt{I}. \qquad (30)$$

Коэффициент Q при этом описывается такой формулой

$$Q = \frac{N^2 e^3 (2\pi)^{3/2}}{2{,}303\,(\varepsilon\kappa T)^{3/2}(1000)^{1/2}}, \qquad (31)$$

а ионная сила, I, по Льюису, равняется

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i. \qquad (32)$$

Здесь z_i — валентность иона, а c_i — его концентрация; суммирование проводится для всех ионов, находящихся в растворе*.

Подстановка уравнения (30) в уравнение (29) даст выражение

$$\lg k = \lg k_0 + \lg f_A + \lg f_B - \lg f_X^{\neq} = \qquad (33)$$

$$= \lg k_0 - Q\sqrt{I}\left[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2\right] = \qquad (34)$$

$$= \lg k_0 - 2Qz_A z_B\sqrt{I}. \qquad (35)$$

В водном растворе при 25° коэффициент Q равен примерно 0,51; учитывая это, можно переписать уравнение [35] следующим образом:

$$\lg k = \lg k_0 + 1{,}02\, z_A \cdot z_B\sqrt{I}. \qquad (36)$$

Это уравнение проверялось несколько раз, в частности Бренстедом, Ла Мером и позднее Дэвисом [16]. Опыты проводятся обычно таким образом, что изучаются скорости ионных реакций в средах различной ионной силы; в соответствии с уравнением (36) должны наблюдаться линейные зависимости скоростей относительно $1{,}02 \times z_A z_B$. На рис. 5 изображены результаты экспериментов такого типа для различных реакций; прямые линии — это теоретически ожидаемый результат, а точки (как видно, они лежат достаточно близко к прямым) — экспериментальные данные. В случае, когда один из реагентов — нейтральная молекула, $z_A z_B$ равняется нулю, и константа скорости не должна за-

* Ионная сила раствора какого-либо одновалентного электролита равна его молярной концентрации, но если в растворе содержатся ионы высших валентностей, ионная сила больше их концентрации.

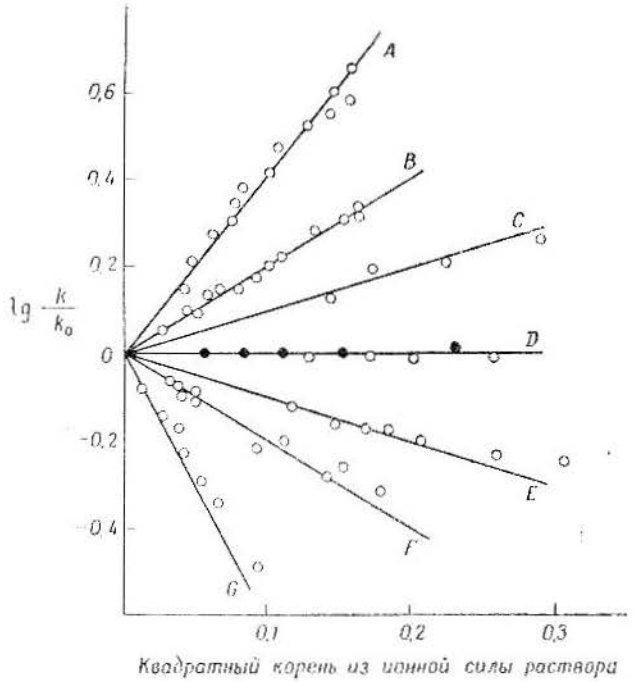


Рис. 5. Зависимость $\lg(k/k_0)$ от квадратного корня из ионной силы раствора для ионных реакций различного типа.

Наклоны полученных прямых представляют собой значения $z_A z_B$. Буквами обозначены реакции:

A. $Co(NH_3)_5 Br^{2+} + Hg^{2+}$ — $z_A z_B = 4$

B. $S_2O_8^{2-} + I^-$ — $z_A z_B = 2$

C. $CO(OC_2H_5)N = NO_2^- + OH^-$ — $z_A z_B = 1$

D. $[Cr(\text{мочевина})_6]^{3+} + H_2O$ (светлые кружки) — $z_A z_B = 0$
$CH_3COOC_2H_5 + OH^-$ (черные кружки) — $z_A z_B = 0$

E. $H_3O^+ + Br^- + H_2O_2$ — $z_A z_B = -1$

F. $Co(NH_3)_5 Br^{2+} + OH^-$ — $z_A z_B = -2$

G. $Fe^{2+} + Co(C_2O_4)_3^{2-}$ — $z_A z_B = -6$

висеть от ионной силы раствора; это, действительно, наблюдается, например, для реакции гидролиза этилацетата в щелочной среде, что и показано на рисунке. Но, как видно из дальнейшего, более детальное исследование обнаруживает некоторое, хотя и небольшое, влияние ионной силы раствора и на реакции нейтральных молекул.

Исследования Дебая показали, что уравнение (36) хорошо выполняется для очень многих реакций между ионами. Некоторые отклонения от него наблюдаются в основном в сильно концентрированных растворах, где не выполняется правило Дебая — Хюккеля; в этих случаях обычно удается удовлетворительно истолковать результаты образованием ионных пар.

В некоторых случаях ионные пары образуются за счет чистой электростатики и тогда применим термин *бьеррумовские ионные пары*; в других случаях в результате ассоциации образующийся продукт имеет определенную химическую структуру. Ассоциация иона может влиять различными путями на скорость реакции, из которых следует отметить два:

1) она может понизить ионную силу раствора;

2) образование ионной пары может привести к уводу одного или обоих реагентов; в этом случае произойдет изменение электростатического взаимодействия между ионами, которые должны прореагировать. В реакциях между ионами одного знака, например, ассоциация с противоположно заряженным ионом приведет к ускорению реакции за счет понижения электростатического отталкивания.

Взаимодействие диполей

Влияние растворителя

Выше обсуждались реакции, происходящие только между двумя ионами; теперь необходимо расширить область обсуждения и рассмотреть взаимодействия, в которых один или оба реагента являются диполями и в которых активированный комплекс имеет дипольный момент. Это рассмотрение проводится на основе уравнения, выведенного Кирквудом [17] для свободной энергии заряженных шаров, заряды на которых размещены в определенных положениях.

Исходя из этого выражения, легко придти к уравнению, полученному выше для случая шаров, каждый из которых содержит один заряд в центре. Как и уравнение Борна, уравнение Кирквуда включает диэлектрическую проницаемость среды, которая предполагается непрерывной.

Уравнение Кирквуда следующим образом связывает константу скорости реакции k в среде с определенной диэлектрической проницаемостью ε с константой k_0 в среде с неопределенной диэлектрической проницаемостью:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{e^2}{2\varepsilon\kappa T}\left[\frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{(z_A+z_B)^2}{r_{\neq}}\right] + \frac{3}{4\varepsilon\kappa T}\left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3}\right]. \quad (37)$$

В этом уравнении r — радиусы рассматриваемых частиц, а μ — их дипольные моменты. Уравнение (37) переходит в (25) в случае, когда дипольные моменты равны нулю. Для реакции между ионами последний член выражения (37), в который входят дипольные моменты, обычно значительно меньше члена, содержащего величины зарядов, поэтому им можно пренебречь. В реакциях между диполями, имеющими не пренебрежимо малые заряды, второй член в уравнении (37) также исчезает, и влияние растворителя целиком определяется оставшимся членом. Для реакции между ионом и диполем нужно учитывать оба члена; однако второй член часто существенно меньше первого, и эффект растворителя также описывается первым членом.

Из уравнения (37) следует, что логарифм константы скорости линейно зависит от обратной величины диэлектрической проницаемости, причем по наклону прямой можно получить точное выражение для зависимости k от зарядов, радиусов и дипольных моментов. Такое линейное соотношение наблюдалось во многих случаях; отклонения от линейности в некоторых случаях часто легко объяснялись изменением механизма реакции при переходе к другому растворителю. Количественное доказательство уравнения (37) значительно более сложно, так как оно довольно критически зависит от численных значений входящих в него величин, которые трудно оценить количественно. Некоторые детали точной количественной обработки можно найти в работе [19],

но в целом, при использовании уравнения (37) следует ограничиваться полуколичественными сопоставлениями, из которых можно получать довольно грубые предсказания относительно влияния изменения диэлектрической проницаемости.

Так, например, уравнение предсказывает, что если реакция между нейтральными молекулами идет через образование очень полярного активированного комплекса (т. е. $\mu_{\neq}$ значительно больше μ_A или μ_B), то следует ожидать увеличения константы скорости этой реакции с повышением диэлектрической проницаемости. Физический смысл этого утверждения состоит в том, что высокая диэлектрическая проницаемость способствует образованию любой частицы с большим дипольным моментом и, таким образом, способствует возникновению полярного активированного комплекса.

Предэкспоненциальный множитель

Изменение энтропии активации за счет электростатических сил при взаимодействии нейтральных молекул, в общем, очень мало, но этот эффект становится весьма существенным, если реагенты или активированный комплекс имеют высокий дипольный момент. Хорошим примером такого рода взаимодействия является реакция между третичным амином и иодистым алкилом с образованием четвертичной аммониевой соли. Так как продуктом реакции является соль, то следует ожидать, что активированный комплекс будет весьма полярным; следовательно, комплекс может связать молекулы растворителя сильнее, чем это могут сделать исходные молекулы. В результате будет наблюдаться значительная отрицательная энтропия активации и соответственно низкий предэкспоненциальный множитель. Некоторые данные для такого случая представлены в табл. 3.

Аналогичные примеры найдены для реакций гидролиза сложных эфиров кислотами и основаниями, активированные комплексы в которых сильно полярны за счет ионизации карбонильных групп; во второй главе обсуждаются именно такие механизмы реакции. За счет ориентации растворителя активированными комплексами энтропия активации в таких реакциях очень мала. И реакция ускоряется с повышением диэлектрической проницаемости растворителя.

Таким образом, все вышесказанное можно свести к следующему: если образование активированного комплекса состоит в разделении на противоположно заряженные частицы или в сближении частиц одного знака, должен наблюдаться непормально низкий предэкспоненциальный множитель; в этих случаях реакция должна ускоряться с увеличением диэлектрической проницаемости. Соответственно, для реакции, в которой активированный комплекс образуется при сближении частиц разных знаков или при разделении частиц одного знака, должен наблюдаться непормально высокий предэкспоненциальный множитель. Скорость реакции в этом случае снижается с увеличением диэлектрической проницаемости.

В табл. 5 на стр. 248 приведены данные, иллюстрирующие вышесказанное, а кроме того и эффекты, наблюдающиеся с изменением давления.

Влияние ионной силы

В соответствии с уравнением (36) ионная сила раствора не должна сказываться на скоростях реакций между ионами и нейтральными молекулами. Однако это уравнение может быть использовано только для очень разбавленных растворов, и поэтому необходимо расширить область трактовки. Коэффициент активности любого иона описывается с хорошим приближением, если в дополнение к члену Дебая — Хюккеля ввести член bI, предположенный Хюккелем [19]; поэтому уравнение для иона A будет выглядеть так:

$$\ln f_A = -Qz_A^2\sqrt{I} + b_A I. \qquad (38)$$

Если B не несет свободного заряда, его коэффициент активности примерно описывается формулой Дебая и Мак-Олея [20]

$$\ln f_B = b_B I. \qquad (39)$$

Активированный комплекс должен иметь тот же заряд, что и A, поэтому его коэффициент активности также описывается выражением типа (38). Подставив его в уравнение (29), можно получить

$$\ln k = \ln k_0 + (b_A + b_B - b_{\neq}) I. \qquad (40)$$

Как видно, из этого уравнения исчез член Дебая — Хюккеля, в который входила ионная сила раствора в степени 1/2, так как она была и в выражении для A и в выражении для активированного комплекса; итак, в результате этого приходим к важному заключению, что теперь $\ln k$ для реакции иона и нейтральной молекулы является линейной функцией ионной силы раствора, а не корневой функцией, как это было в том случае, когда заряжены обе частицы; но влияние I значительно меньше. Это положение также получило экспериментальное подтверждение.

Уравнение (40) можно переписать следующим образом:

$$k = k_0 e^{bI}, \tag{41}$$

где b равно $b_A + b_B - b_{\neq}$, и при условии, что bI меньше единицы, его можно разложить в ряд, ограничившись первым членом ряда; в результате получается, что

$$k = k_0 (1 + bI). \tag{42}$$

При этом константа должна снова изменяться линейно с изменением I, что и наблюдается в некоторых реакциях.

В связи с выведенным выше уравнением нужно заметить, что данная трактовка еще не совсем точна, чтобы таким путем рассчитывать коэффициент b, основываясь лишь на структуре молекул. Член $b_\Delta u$ в выражении для коэффициента активности иона был введен Хюккелем на том основании, что нужно учитывать коэффициент диэлектрического насыщения; количественная оценка этого члена была проведена Стоксом и Робинзоном [21]. Коэффициент b, который входит в уравнение для нейтральной молекулы (39), обсуждался многими авторами [22], но до сих пор еще не имеется возможности рассчитать его с достаточной точностью. В этом направлении нужно еще многое сделать.

Влияние давления на скорость реакции в растворе [24]

Можно получить очень интересную информацию о механизме химических реакций в растворах, измеряя их скорости при различных гидростатических давлениях. В этой области сделано еще очень мало, изучено всего несколько типов реакций. Однако таким путем можно получить гораздо больше сведений чем, например, путем изучения температурной зависимости; разумеется, необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

Основы теории влияния гидростатического давления на скорость реакции заложил еще в 1901 г. Вант-Гофф.

Здесь излагается данная им теория, но используются более современные обозначения и понятия. Теория Вант-Гоффа исходит из влияния давления на константу равновесия реакции; поэтому следует начать с равновесия. Константа равновесия для реакции типа

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AB$$

связана с изменением стандартной свободной энергии системы следующим образом:

$$\Delta G = -RT \ln K. \tag{43}$$

Из термодинамики известно, что

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \tag{44}$$

где P — давление; откуда

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T. \tag{45}$$

Из уравнений (43) и (45) можно получить, что

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}. \tag{46}$$

Из последнего выражения следует, что с увеличением объема (ΔV — величина положительная) константа равновесия уменьшается с повышением давления; соответственно, если ΔV — отрицательная величина, константа равновесия с повышением давления будет увеличиваться. Итак, количество продукта реакции в равновесии с изменением давления будет либо увеличиваться, либо уменьшаться в зависимости от того, положительна или отрицательна величина ΔV.

При выводе уравнения для зависимости константы скорости реакции от давления Вант-Гофф использовал тот же прием, что и при выводе зависимости константы от температуры (см., часть I, стр. 52). Изменение объема системы

равно разности между объемами продуктов реакции, V_p, и реагентов, V_r,

$$\Delta V = V_p - V_r. \tag{47}$$

Обозначив объем активированного комплекса через $V^{\neq}$, можно переписать уравнение (47) так:

$$\Delta V = (V^{\neq} - V_r) - (V^{\neq} - V_p) = \tag{48}$$

$$= \Delta V_1^{\neq} - \Delta V_{-1}^{\neq}. \tag{49}$$

$\Delta V_1^{\neq}$ — увеличение объема при переходе из исходного состояния в активированное — называется *объемом активации* для прямой реакции; $\Delta V_{-1}^{\neq}$ — объем активации для обратной реакции. Так как K равно k_1/k_{-1}, то уравнение (46) можно переписать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}. \tag{50}$$

что вместе с уравнением (49) дает выражение

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_1^{\neq}}{RT} + \frac{\Delta V_{-1}^{\neq}}{RT}. \tag{51}$$

Затем Вант-Гофф ввел предположение, что прямая реакция зависит только от изменения объема при переходе от исходного состояния в активированное; последнее равнозначно тому, что уравнение (51) можно разложить на два следующих:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_1^{\neq}}{RT} \tag{52}$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_{-1}^{\neq}}{RT}. \tag{53}$$

Эти уравнения можно получить, если использовать тот факт, что в соответствии с теорией абсолютных скоростей, константа скорости реакции k пропорциональна константе равновесия $K^{\neq}$ между исходным и активированным состояниями; т. е. согласно уравнению (82) (часть I, стр. 89) можно написать, что

$$k = \frac{\kappa T}{h} K^{\neq}. \tag{54}$$

Изменение константы равновесия $K^{\neq}$ с давлением описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln K^{\neq}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT}, \tag{55}$$

где $\Delta V^{\neq}$ — изменение объема активации. Из уравнений (54) и (55) следует, что

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT}. \tag{56}$$

Это уравнение отражает тот факт, что константа скорости реакции увеличивается с ростом давления, если $\Delta V^{\neq}$ отрицательно; последнее означает, что активированное состояние имеет меньший объем, чем исходное. И, напротив, давление оказывает обратное действие, если объем при образовании активированного комплекса увеличивается. Уравнение (56) дает возможность определить $\Delta V^{\neq}$ путем изучения скоростей реакций при различных давлениях. При этом необходимо применять очень широкие интервалы давлений (порядка сотен килограммов на квадратный сантиметр), так как в противном случае изменения в скоростях слишком незначительны, чтобы с достаточной точностью можно было определять изменение объема.

Способ определения объема активации $\Delta V^{\neq}$ по скоростям реакции при различных давлениях состоит в том, что строят график зависимости логарифма константы скорости от давления. В соответствии с уравнением (56), наклон при любом давлении равен $-\Delta V^{\neq}/RT$ (или $-\Delta V^{\neq}/2{,}303\ RT$ при использовании десятичных логарифмов). Иногда наклоны представляют собой прямые линии; это означает, что $\Delta V^{\neq}$ не зависит от давления. В таких случаях можно проинтегрировать уравнение (56):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta V^{\neq}}{RT} P, \tag{57}$$

где k_0 — константа скорости при давлении, равном нулю (она всегда очень близка к значению k при атмосферном давлении). Из уравнения (57) следует, что теперь зависимость $\ln(k/k_0)$ от P должна описываться прямой линией,

Таблица 4

Объемы энтропии активации[a])

Реакция	Растворитель	$\Delta V^{\neq}$, $см^3$	$\Delta S^{\neq}$, *кал·град/моль*
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^- \longrightarrow Co(NH_3)_5OH^{2+} + Br^-$	H_2O	8,5	22
$(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)N^+Br^- \longrightarrow$			
$\longrightarrow (CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)N^+ + C_2H_5Br$	H_2O	3,3	15
$CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow CH_2(S_2O_3^-)COOCH_3 + Br^-$	H_2O	3,2	6
Сахароза $+ H_2O \xrightarrow{H^+}$ глюкоза + фруктоза	H_2O	2,5	8
$C_2H_5O^- + C_2H_5I \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + I^-$	C_2H_5OH	— 4,1	—16
$CH_2ClCOO^- + OH^- \longrightarrow CH_2OHCOO^- + Cl^-$	H_2O	— 6,1	—12
$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{2-} \longrightarrow CH_2(S_2O_3^-)COO^- + Br^-$	H_2O	— 4,8	—17
$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$	H_2O	— 8,7	—10
$CH_3CONH_2 + H_2O \xrightarrow{OH^-} CH_3COOH + NH_3$	H_2O	—14,2	—34
$C_5H_5N + C_2H_5I \longrightarrow C_5H_5(C_2H_5)N^+I^-$	CH_3COCH_3	—16,8	—35
$C_6H_5CCl_3 \longrightarrow C_6H_5CCl_2^+ + Cl^-$	80% C_2H_5OH	—14,5	—35

[a]) По данным работы [27].

проходящей через начало координат. Пример такой линейной зависимости представлен на рис. 6. Уравнению (57) подчиняется много реакций самых различных классов,

Рис. 6. Зависимость $\lg (k/k_0)$ от гидростатического давления для реакции щелочного гидролиза эфиров и амидов (по данным Лейдлера и Чена [25]).

следовательно, $\Delta V^{\neq}$ не зависит от давления в изученном интервале давлений, которое обычно изменяется от атмосферного до 1500 *кг/см²*. В табл. 4 приведены значения $\Delta V^{\neq}$ для некоторых реакций в различных растворителях, а также энтропии активации $\Delta S^{\neq}$.

Интерпретация понятия объема активации

Были предложены различные теоретические интерпретации понятия объема активации $\Delta V^{\neq}$. Перрин [26] в 1938 г. указал, что все изученные к тому времени реакции могут быть разделены на три класса, отличающиеся друг от друга

своими кинетическими характеристиками. На рис. 7 схематически представлены эти три класса реакций; в более современных понятиях их можно охарактеризовать таким образом:

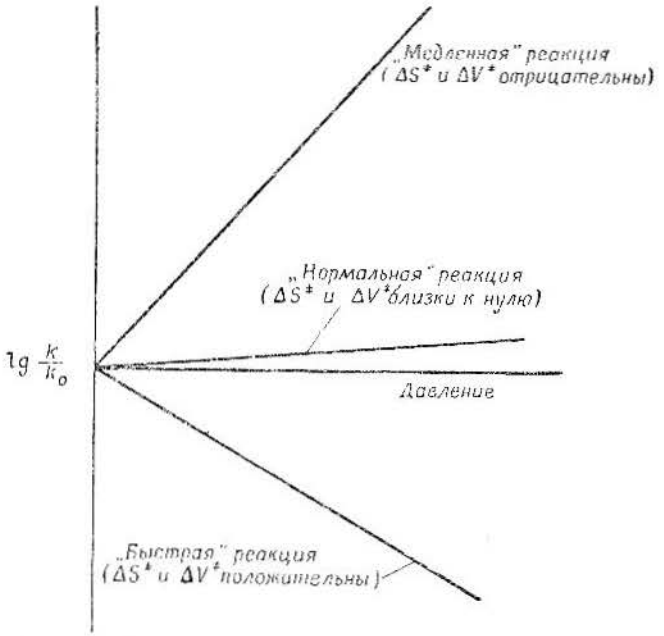


Рис. 7. Три класса реакций в зависимости от влияния на них давления.

1) «Медленные» реакции. Сюда относятся бимолекулярные реакции, имеющие ненормально низкие предэкспоненциальные множители и, соответственно, отрицательные энтропии активации. Эти реакции заметно ускоряются с давлением, что в соответствии с уравнением (56) означает, что они имеют отрицательный объем активации.

2) «Нормальные» реакции. Это такие бимолекулярные реакции, которые имеют «нормальные» предэкспоненциальные множители, а их энтропии активации близки к нулю. Скорости таких реакций очень слабо зависят от изменения давления; это в свою очередь означает, что они имеют слабо отрицательный объем активации.

3) «Быстрые» реакции, для которых энтропия активации положительна. Эти реакции тормозятся с увеличением давления, так что величины $\Delta V^{\neq}$ положительны.

Вывод Перрина в основном можно сформулировать следующим образом: существует одновременное линейное снижение энтропии и объема активации. На рис. 8 представлены результаты соответствующих экспериментов; из рисунка видно, что действительно наблюдается довольно хорошая линейная корреляция.

Как было показано в 1935 г. Эвансом и Поляньи [29], при интерпретации объема активации следует рассматривать два эффекта. В первую очередь следует учесть собственные структурные изменения, происходящие в реагирующей молекуле при переходе ее в активированное состояние; для бимолекулярного процесса этот переход всегда приводит к уменьшению объема, в то время как для мономолекулярного наблюдается его увеличение. И, во-вторых, может наблюдаться изменение объема из-за перестройки молекул растворителя. В более поздней работе [30] было показано, что для реакций с участием ионов или сильных диполей эффекты, связанные с растворителями, играют заметно более существенную роль, чем структурные.

Теория такого влияния растворителя основана на тех же принципах, что и теория энтропии активации. Это объяснит также наблюдающуюся корреляцию между изменениями объемов и энтропий активации. Таким образом, если реакция совершается путем сближения ионов одного знака или разделения ионов противоположного знака, происходит увеличение электрического поля, следовательно, увеличивается электронаправленность, результатом чего является понижение объема активации; при этом наблюдается и понижение энтропии за счет потери степеней свободы молекулами растворителя. И, напротив, если электрическое поле ослабляется с образованием активированного комплекса (соединяются ионы противоположного знака), то происходит ослабление связывания молекул растворителя; в этом случае объем активации и энтропия активации положительны. Возвращаясь теперь к результатам, представленным в табл. 4, можно видеть, что все результаты могут

Таблица 5

Влияние давления на реакцию

Классификация реакций	Ионный характер	Примеры	Объем активации	Энтропия активации
«Медленная»	Образование ионов противоположного знака или соединение ионов одного знака	Реакция между ионами одного знака; гидролиз эфиров, этерификация, реакции Меншуткина, мономолекулярный символиз	Сильно отрицателен	Сильно отрицательна
«Нормальная»	Несущественен электростатический эффект	Замещение отрицательным ионом	Слабо отрицателен	Слабо отрицательна
«Быстрая»	Соединение ионов противоположных знаков или разделение зарядов	Обратные реакции Меншуткина, реакции между ионами противоположных знаков	Положителен	Положительна

быть истолкованы с этих позиций. Данные относительно трех основных типов реакций сведены в табл. 5.

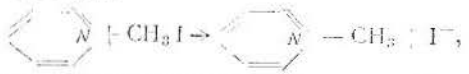
Недавно Вэлей [31] изучил влияние давления на механизм реакций и на конкретном примере показал, что объем активации гораздо меньше зависит от давления, чем

Рис 8. Корреляция между объемом и энтропией активации для реакций в водных растворах (по данным Лейдлера и Чена [28]).

энтропия активации. Это является результатом высокой чувствительности энтропии активации к уменьшению прочности химических связей, в то время как на объеме гораздо сильнее сказываются эффекты электронаправленности, чем другие факторы. Изменение объема активации теснее связано с типом реакции, чем энтропия, поэтому знание его дает заметно больше при выяснении механизма реакции. В следующей главе будет широко использовано понятие объема активации.

Эффект заместителя

Изучая реакции определенного типа, в которых в реагирующие молекулы вводятся различные заместители, можно получить значительные сведения о механизме реакции. Например, можно исследовать кинетику гидролиза метилбензоата, в котором в *орто-*, *мета-* и *пара*-положениях находятся различные атомы или группы, такие, как Cl, CH_3, NO_2. Изучение влияния этих заместителей на скорость, предэкспоненциальный множитель и энергию активации способствует более глубокому пониманию молекулярного механизма. Эта проблема составляет предмет физической органической химии и в данной работе рассматривается в основном с кинетических позиций. Заместители оказывают влияние на скорость химических реакций частично за счет изменения в молекуле электронной плотности. Определенному типу реакции благоприятствует увеличение электронной плотности у реакционного центра. В этих случаях скорость реакции возрастает обычно за счет уменьшения энергии активации. Примером может служить реакция пиридина с иодистым метилом

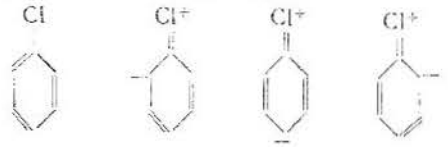


в которой атом азота осуществляет нуклеофильную атаку на атом углерода иодистого метила. Скорость реакции при введении донорного заместителя, увеличивающего электронную плотность вблизи атома азота, возрастает. Так например, метильные группы отталкивают электроны, поэтому введение их в пиридиновое кольцо вызывает увеличение электронной плотности у атома азота и способствует протеканию реакции.

Исследование влияния эффектов *мета-* и *пара*-заместителей на скорость реакции в сочетании с другими данными показывает, что существуют следующие два эффекта.

1) *Индуктивный, или полярный эффект*. Это — смещение электронной плотности, передающееся вдоль цепи атомов без какого-либо изменения химических связей в молекуле. Например, введение метильной группы в пиридиновое кольцо приводит к смещению электронов от нее к атому азота. Индуктивный эффект группы быстро уменьшается с увеличением длины цепи.

2) *Электромерный, или резонансный эффект*. Этот эффект характерен для определенных типов электронных структур, когда молекулы находятся в резонансном состоянии между двумя крайними структурами. Электромерный эффект наблюдается исключительно при наличии в молекуле двойных сопряженных связей. Например для хлорбензола возможны следующие резонансные структуры:



в которых в *орто-* и *пара*-положениях наблюдается избыток электронной плотности.

Таблица 6

Индуктивные и электромерные эффекты заместителей[а])

Заместитель	Индуктивный (полярный) эффект	Электромерный (резонансный) эффект	Заместитель	Индуктивный (полярный) эффект	Электромерный (резонансный) эффект
CH_3, C_2H_5 и т. д.	+	+	Cl	−	+
			Br	−	+
COO^-	+	0	I	−	+
O^-	+	+	OH	−	+
O^+R_2	−	0	OR	−	+
NR_3^+	−	0	COOH	−	−
NO_2	−	−	COOR	−	−
NR_2	−	+			
F	−	+			

[а]) Положительный знак означает электроноотталкивающий эффект; отрицательный знак — электронопритягивающий эффект; нуль — отсутствие эффекта.

В табл. 6 показано направление эффектов, вызываемых введением различных простых групп.

Некоторые химики, особенно это относится к английской школе (Ингольд, Робинсон и др.), проводят различия между постоянно действующими эффектами и теми, которые начи-

нают играть роль только в момент взаимодействия реагентов. Они употребляют термин «индуктивный» эффект для обозначения постоянного эффекта, а эффект, осуществляющийся в течение реакции, называют «индуктомерным»; термин «мезомерный» применяется ими к постоянному эффекту и «электромерный» — к временному. С точки зрения концепции активированного комплекса можно сказать, что кинетические эффекты зависят от различия эффектов заместителя в активированном и в начальном состояниях. Поэтому различие между постоянным и временным эффектами не является существенным и, очевидно, проще использовать понятия «индуктивного» и «электромерного» эффектов. Именно такая терминология будет применяться в дальнейшем. Можно считать, что американская школа отличается от английской не другой концепцией, а лишь использованием иной терминологии.

Линейность отношений свободных энергий

Эффект влияния заместителей на константы скорости реакций может быть описан количественно с помощью определенных уравнений. Одно из наиболее полезных из этих уравнений, предложенное Гамметом [32], устанавливает связь между константами равновесия или константами скоростей реакций *мета*- и *пара*-замещенных производных бензола. Уравнение применимо к такой серии ароматических соединений, в которых имеется заместитель в *мета*- и *пара*-положениях по отношению к реакционному центру, например к серии замещенных эфиров бензойной кислоты. Согласно уравнению Гаммета константа скорости или равновесия для одного из соединений определенной серии может быть определена из значения для незамещенного (исходного) соединения, если известны два параметра, ρ и σ. Таким образом, уравнение для константы скорости реакции может быть представлено как

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma\rho, \qquad (58)$$

где k_0 — константа скорости реакции незамещенного соединения. Для константы равновесия можно написать аналогичное выражение

$$\lg K = \lg K_0 + \sigma\rho. \qquad (59)$$

При этом константа σ зависит только от заместителя, в то время как ρ — константа реакции — изменяется с типом реакции и с внешними условиями. Произвольно выбрано, что константа ρ равна единице для процесса диссоциации бензойной кислоты и замещенных бензойных кислот в водном растворе; отсюда следует, что σ — это отношение логарифмов констант ионизации замещенной и незамещенной бензойных кислот. Используя определенные таким путем значения σ, можно вычислить значения ρ для других реакций. Оказалось, что уравнение Гаммета применимо с очень малой ошибкой к большому числу констант

Таблица 7

Константы заместителей

Группа	Константа заместителя	
	мета	*пара*
CH_3	—0,07	—0,17
C_2H_5	—0,04	—0,15
OH	0,00	—0,46
OCH_3	0,12	—0,27
Cl	0,37	0,23
NO_2	0,71	0,78
$N(CH_3)_3^+$	0,91	0,86

Таблица 8

Константы реакций

Реакция	Константа реакции
Ионизация бензойных кислот в H_2O (равновесие)	1,000
Ионизация фенолов в H_2O (равновесие)	2,113
Щелочной гидролиз метилбензоатов в 60%-ном ацетоне (скорость)	2,460
Кислотный гидролиз этилбензоатов в 60%-ном этаноле (скорость)	0,144
Бензоилирование ароматических аминов в бензоле (скорость)	—2,781

скоростей реакций и констант равновесий, а, следовательно, и для предсказания этих констант при известных значениях σ и ρ. В табл. 7 приведена небольшая сводка значений констант для различных заместителей, а в табл. 8 — несколько констант реакций для некоторых реакций и равновесий. Нужно заметить, что заместители с положительными значениями σ сильнее притягивают электроны, чем водород, а заместители с отрицательным значением σ притягивают электроны слабее (или отталкивают электроны более сильно), чем водород. Реакциям с положительным значением ρ способствует оттягивание электронной плотности от реакционного центра, а реакциям с отрицательным значением ρ оно препятствует.

Обоснование соотношения Гаммета

Наличие уравнения Гаммета эквивалентно существованию линейных соотношений между свободными энергиями (реакции или активации) для различных реакционных серий. Это может быть показано следующим образом.

Свободная энергия активации $\Delta G^{\neq}$ (см. гл. 2, часть I) связана с константой скорости k уравнением

$$k = \frac{\kappa T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT}. \qquad (60)$$

Отсюда логарифм константы скорости

$$\lg k = \lg \frac{\kappa T}{h} - \frac{\Delta G^{\neq}}{RT}. \qquad (61)$$

Уравнение (58) может быть поэтому переписано так:

$$-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT} = -\frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT} + \sigma\rho, \qquad (62)$$

где $\Delta G_0^{\neq}$ — свободная энергия активации для реакции незамещенного соединения. Уравнение (62) эквивалентно следующему выражению:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G_0^{\neq} - RT\sigma\rho. \qquad (63)$$

Это уравнение применимо к какой-либо одной определенной реакции, в которой реагент имеет серию различных заместителей. Для второй реакции, имеющей константу реакции ρ′, уравнение Гаммета запишется в виде

$$\Delta G'^{\neq} = \Delta G_0'^{\neq} - RT\sigma\rho'. \qquad (64)$$

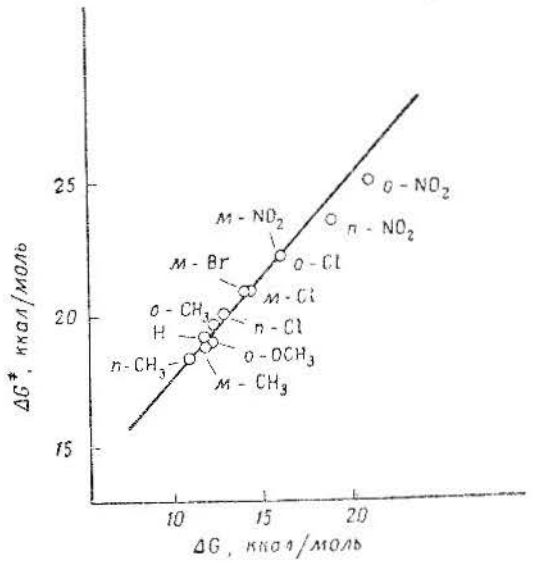


Рис. 9. Принцип линейности свободных энергий. Кривая зависимости свободной энергии активации $\Delta G^{\neq}$ для бензоилирования замещенных анилинов от свободной энергии диссоциации ΔG анилинов (по данным Стьюббса и Хвишельвуда [33]).

Преобразуя уравнения (63) и (64), можно получить

$$\frac{\Delta G^{\neq}}{\rho} = \frac{\Delta G_0^{\neq}}{\rho} - RT\sigma \qquad (65)$$

и

$$\frac{\Delta G'^{\neq}}{\rho'} = \frac{\Delta G_0'^{\neq}}{\rho'} - RT\sigma. \qquad (66)$$

Вычитание из уравнения (65) уравнения (66) дает

$$\frac{\Delta G^{\neq}}{\rho} - \frac{\Delta G'^{\neq}}{\rho'} = \frac{\Delta G_0^{\neq}}{\rho} - \frac{\Delta G_0'^{\neq}}{\rho'}, \qquad (67)$$

что можно записать так:

$$\Delta G^{\neq} - \frac{\rho}{\rho'} \Delta G'^{\neq} = \text{const.} \qquad (68)$$

Это уравнение означает, что существует линейное соотношение между свободными энергиями активации для двух различных гомологических серий реакций. Аналогичное соотношение можно применить к свободным энергиям для самых разных реакций. Действительно, наблюдается много случаев таких линейных соотношений свободных энергий, один из примеров которых приведен на рис. 9. Однако такая корреляция в случаях, когда реакции значительно отличаются друг от друга, не совсем точна. Принцип линейных соотношений обычно совсем неудовлетворителен для *орто*-заместителей; причина этого заключается в том, что *орто*-заместители оказывают не только электроноакцепторное или электронодонорное влияние, но и проявляют стерический (пространственный) эффект. Обычно этот эффект приводит к замедлению реакции и рассматривается как *стерическое препятствие*.

Уравнение Тафта

Уравнение Гаммета плохо применимо к алифатическим соединениям отчасти потому, что в этом случае имеется некоторое стерическое взаимодействие между заместителем и реакционным центром. Соотношение, которое применяется для алифатического ряда, было предложено Тафтом [34] и на первый взгляд кажется идентичным уравнению Гаммета. Уравнение Тафта записывается так:

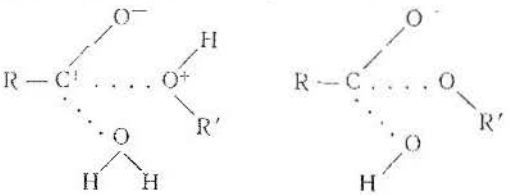
$$\lg k = \lg k_0 + \sigma^* \rho^*, \qquad (69)$$

где k — константа скорости или равновесия для отдельного члена реакционной серии и k_0 — то же значение для стандартного соединения (обычно метильного соединения). ρ^* — *константа реакции*, аналогичная ρ в уравнении Гаммета, и σ^* — *полярная константа заместителя*. Эта полярная константа заместителя σ^* является мерой его электронопритягивающей способности; эффект имеет чисто полярную природу (индуктивный) и передается через алифатическую цепь. В отличие от констант σ значения σ^* не определяются

из констант диссоциации. Вместо этого на основании предложения Ингольда [35] Тафт определил значение σ^* для данного заместителя, выбрав в качестве стандарта эфиры имеющие различные заместители в α-положении по отношению к карбонильной группе, и сравнивая константы кислотного и щелочного гидролиза этих эфиров. Тогда значение σ^* выразится следующим уравнением:

$$\sigma^* = \frac{1}{2{,}5}\left[\lg\left(\frac{k}{k_0}\right)_{\text{щелочн.}} - \lg\left(\frac{k}{k_0}\right)\right]_{\text{кислотн.}} \qquad (70)$$

Множитель 2,5 взят произвольно для того, чтобы значение σ^* было приблизительно в той же шкале, что и значение σ Гаммета. Значения σ^* определяются из следующих соображений. Как видно из табл. 8, значение ρ для щелочного гидролиза бензойных эфиров велико, в то время как для кислотного гидролиза оно очень мало; это означает, что скорости реакций при щелочном гидролизе очень чувствительны к замещению, в то время как те же заместители при кислотном гидролизе практически не оказывают на них никакого влияния. Но, с другой стороны, известно, что скорость кислотного гидролиза алифатических эфиров сильно зависит от наличия некоторых других заместителей, что при кислотном гидролизе алифатических эфиров связывают со стерическими эффектами. Вероятно, индуктивный и резонансный эффекты в этой реакции незначительны, в противоположность тому, что наблюдается в ароматических сериях; поэтому отношение k/k_0 при кислотном гидролизе алифатических эфиров фактически определяет стерический эффект заместителя. Активированные комплексы для кислотного и щелочного гидролиза эфиров очень похожи один на другой, отличаясь только присутствием двух дополнительных протонов в случае кислотного гидролиза:



Поэтому Тафт предположил, что стерические эффекты в обоих

типах гидролиза очень близки друг другу. Следовательно, при щелочном гидролизе важны оба эффекта (индуктивный и стерический), и отношение k/k_0 при щелочном гидролизе измеряет, таким образом, оба эффекта. Отсюда следует, что вклад в свободную энергию активации от одного только стерического эффекта пропорционален $\lg\,(k/k_0)_{\text{кислота}}$, а вклад от обоих эффектов — стерического и индуктивного — пропорционален $\lg\,(k/k_0)_{\text{щелоч.}}$. Поэтому разница между ними определяет теперь только индуктивный эффект, что и формулируется уравнением Тафта (70).

Некоторые значения σ^* Тафта приведены в табл. 9, а значения ρ^* — в табл. 10. Как и в уравнении Гаммета, положительные значения ρ^* означают, что реакция облегчается электроноотталкивающими заместителями.

Таблица 9

Значения (полярные) σ^* по Тафту

Группа	σ^*	Группа	σ^*
CH_3	0,00	C_6H_5	0,60
C_2H_5	−0,10	$C_6H_5CH_2$	0,22
изо-C_3H_7	−0,19	ClH_2CO	1,65
трет-C_4H_9	−0,30	Cl_3C	2,65
H	0,49		

Таблица 10

Константы (реакции) ρ^* по Тафту

Реакция	ρ^*
$RCOOH + H_2O \rightleftarrows RCOO^- + H_3O^+$ (равнов.)	1,72
$RCH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow RCH_2{-}OSO_3H + H_2O$ (скорость)	1,60
$C_6H_5COCHR_2 + Br_2 \xrightarrow[HClO_4]{OH^-} C_6H_5COCR_2Br + Br^-$ (скорость)	1,59
$RCH(O)CH_2 + H_2O \longrightarrow RCHOHCH_2$ (скорость)	1,83

Компенсационный эффект

Соотношения линейности свободных энергий типа уравнений Гаммета и Тафта иногда рассматриваются в предположении, что существует линейное соотношение между энергиями активации и энергиями реакций, а энтропия активации внутри гомологической серии остается постоянной. Однако для такой точки зрения нет особых оснований, и, как сейчас становится ясным, свободные энергии являются значительно более простыми функциями, чем энергии, которые заметно более чувствительны к внешним факторам, например к влиянию растворителя. Известны случаи, когда для свободных энергий обнаруживается линейное соотношение и проявляется аддитивность, в то время как изменения соответствующих энергий и энтальпий не приводят к подобному соотношению. Причина этого, возможно, состоит в том, что существует общая тенденция для теплот и энтропий процессов в растворе компенсировать друг друга, так что результирующие изменения в свободной энергии оказываются много меньшими. Ниже это явление рассматривается несколько более подробно.

Найдено значительное число примеров, в которых зависимость $T\Delta S^{\neq}$ от $\Delta H^{\neq}$ представляет собой прямую линию с наклоном, приблизительно равным единице. Этот случай часто наблюдается, например, для реакции, исследованной в серии растворителей, а также для гомологических реакций, в которых в реагенте имеются различные заместители. Пример такой корреляции приведен на рис. 10.

Поскольку свободная энергия активации $\Delta G^{\neq}$ равна $\Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$, из этого следует, что, если существует точное линейное соотношение между $\Delta H^{\neq}$ и $T\Delta S^{\neq}$ с наклоном, равным единице, не должно происходить изменений в $\Delta G^{\neq}$. Приблизительное выполнение такого соотношения означает, что зависимость $\Delta G^{\neq}$ от растворителя и заместителя много меньше, чем для $\Delta H^{\neq}$ или $T\Delta S^{\neq}$.

Подобный компенсационный эффект между ΔH и $T\Delta S$ часто наблюдается для процессов, происходящих в растворах; объяснение компенсации между $\Delta H^{\neq}$ и $T\Delta S^{\neq}$ поэтому не должно относиться только к кинетическим процессам. Объяснение ему следует искать, по-видимому, в теориях, рассматривающих взаимодействие «растворитель — рас-

творенное вещество». Так, например, какой-либо эффект, приводящий к более сильному взаимодействию растворенной молекулы с молекулой растворителя, будет понижать энтальпию, но одновременно он, ограничивая свободу колебаний и вращения молекул растворителя, будет понижать и

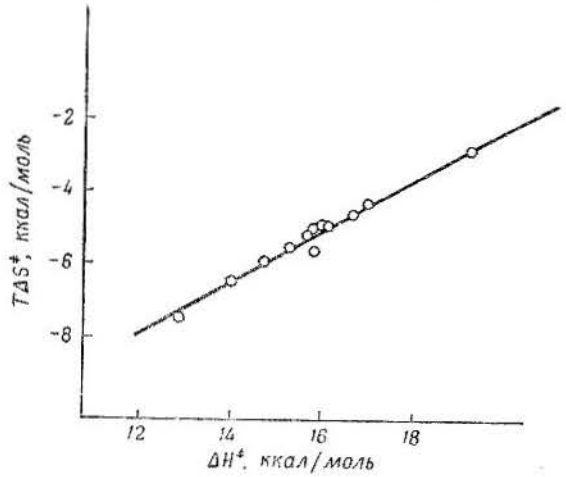


Рис. 10. Компенсационный эффект.

Зависимость $T\Delta S^{\neq}$ от $\Delta H^{\neq}$ для щелочного гидролиза этилбензоата в смеси спирт—вода (по данным Ферклофа и Хиншельвуда [36]).

энтропию. Более детальное рассмотрение этих эффектов приводит к выводу, что они обычно дают весьма точную компенсацию между ΔH и $T\Delta S$, поэтому эффект в изменении ΔG очень мал. Важно помнить, что, хотя замена заместителя и растворителя часто влияет на $\Delta H^{\neq}$ довольно сложным образом, частичная компенсация между $\Delta H^{\neq}$ и $T\Delta S^{\neq}$ по природе такова, что их влияние на $\Delta G^{\neq}$ оказывается много проще. По этой причине относительно простая концепция физической органической химии, оперирующая понятиями индуктивного и электромерного эффектов, может успешно применяться для объяснения влияния эффектов заместителей на скорости, т. е. на $\Delta G^{\neq}$. Более сложные объяснения, включающие детальное рассмотрение взаимодействия «растворитель — растворенное вещество», следовало бы

привлечь для интерпретации влияний на теплоты реакций и энтропии. Но, вообще, успех, достигнутый в этой области, относительно невелик.

Гомогенный катализ в растворе

Основная характеристика катализатора * состоит в том, что он влияет на скорость химической реакции, но сам не расходуется в течение процесса. Это, конечно, не означает,

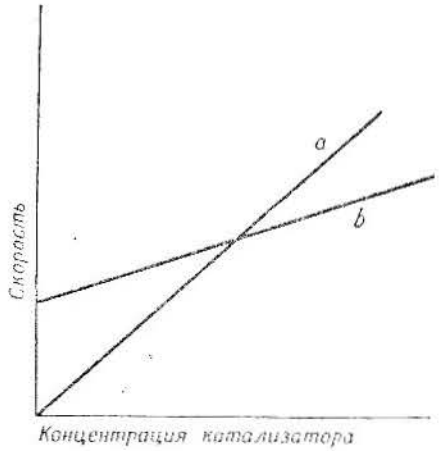


Рис. 11. Схематические кривые, показывающие изменение скорости с изменением концентрации катализатора.

что катализаторы действуют, не вступая в химическую реакцию; напротив, хорошо установлено, что при всех видах катализа молекула катализатора взаимодействует с реагирующими веществами; иногда при этом образуется комплекс, который в конце концов разрушается, давая продукты реакции и катализатор. Удобно поэтому определить катализатор как вещество, которое является и реагентом и продуктом реакции. Существует положительный и отрицательный ката-

* Детальное рассмотрение катализаторов различного типа дается в серии выпуска «Катализ».

лиз; первый приводит к увеличению, а последний — к уменьшению скорости реакции. Действие последнего часто сводится к устранению положительного катализа или разрушению промежуточных соединений, которые образуются в ходе реакции.

Скорости каталитических реакций очень часто линейно изменяются с концентрацией катализатора. Это схематически показано на рис. 11 для двух случаев. В первом из них (*a*) реакция в отсутствие катализатора не идет с заметной скоростью, в то время как во втором случае (*b*) наблюдается протекание реакции. Ниже рассматриваются оба типа реакций.

Характерное свойство катализаторов состоит в том, что они катализируют реакции в прямом и обратном направлениях в одинаковой степени. Причина этого состоит в следующем. Рассмотрим химическое равновесие

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D.$$

Скорость реакции, идущей слева направо, при определенных условиях может быть выражена уравнением

$$v_1 = k_1 [A] [B]. \tag{71}$$

Скорость реакции, идущей справа налево, тогда будет

$$v_{-1} = k_{-1} [C] [D]. \tag{72}$$

При равновесии эти скорости должны быть равны, т. е.

$$k_1 [A] [B] = k_{-1} [C] [D]. \tag{73}$$

Поэтому

$$\frac{[C] [D]}{[A] [B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K, \tag{74}$$

где K, равная k_1/k_{-1}, есть константа равновесия реакции. Так как катализатор не входит в стехиометрическое уравнение, он не оказывает влияния на направление, по которому осуществляется реакция, так же, как он не может оказать влияния на K. Если при добавлении катализатора скорость v_1 увеличивается в какое-то число раз, то константа k_1 должна увеличиться во столько же раз;

отсюда следует, что и v_{-1} и k_{-1} также пропорционально увеличиваются.

Существует большое число различных типов катализа, которые, в общем, могут быть классифицированы как гомогенный и гетерогенный катализ. В случае гетерогенного катализа реакция происходит на границе двух фаз; некоторые газовые реакции, например, происходят на стенках сосуда или на поверхности, ограничивающей реакционную систему. При гомогенном катализе реакция происходит всецело в пределах одной фазы; например, многие реакции в растворах катализируются такими частицами, как гидроксильные ионы, присутствующие в растворе. В настоящем разделе рассматриваются именно такие гомогенно-катализируемые реакции в растворе.

Общий механизм катализа

В катализируемых реакциях происходит образование нескольких видов промежуточных соединений между катализатором и «субстратом» (реагирующим веществом). В некоторых случаях, таких, как многие поверхностные и ферментативные реакции, этот комплекс представляет собой просто продукт присоединения субстрата к катализатору, а реакция в общем виде может быть записана так:

$$(1) \quad C + S \rightleftarrows X,$$

$$(2) \quad X \rightarrow P + C.$$

Здесь C — катализатор, S — субстрат, X — промежуточный комплекс и P — продукт, который образуется в реакции (2) после отщепления катализатора. В других случаях, как, например, при катализе кислотами и основаниями, комплекс является не просто продуктом присоединения, а образуется наряду с другими промежуточными веществами. Схему реакции в этом случае можно записать так:

$$(1) \quad C + S \rightleftarrows X + Y,$$

$$(2) \quad X \longrightarrow P + C,$$

где Y — другое промежуточное соединение, которое может подвергаться дальнейшим превращениям.

В отношении стабильности промежуточного соединения X существуют две важные возможности, от вы-

бора которых сильно зависит кинетический закон, которому подчиняется рассматриваемый каталитический процесс. В первом случае скорость распада комплекса вновь на катализатор и субстрат значительно больше скорости реакции (2), по которой образуется конечный продукт. Тогда суммарную скорость реакции можно получить, определив концентрацию X только из уравнения реакции (1) и подставив ее на константу скорости реакции (2). Эта ситуация, таким образом, соответствует аррениусовской концепции химической реакции, включающей равновесие между реагентами и активированным комплексом; промежуточные комплексы при таком типе катализа часто называют *комплексами Аррениуса*.

Вторая возможность состоит в том, что промежуточный комплекс реагирует, давая конечные продукты, со скоростью, которая сравнима со скоростью обратимой реакции (1). Здесь уже нельзя рассчитывать концентрацию X с учетом только равновесия (1). Однако концентрация X в ходе реакции поддерживается практически постоянной, поэтому можно применить метод стационарных концентраций (часть I, стр. 161). Комплекс этого типа часто называют *комплексом Вант-Гоффа*.

Механизмы катализа

Для того чтобы вещество являлось в реакции положительным катализатором, т. е. вызывало увеличение скорости реакции, оно должно обеспечивать более удобный путь реакции, чем тот, который осуществляется в отсутствие катализатора. Этот путь схематически показан на диаграмме свободной энергии (рис. 12). Энергетический барьер в случае катализируемой реакции ниже, чем для некатализируемой, так что скорость для катализируемой реакции будет выше. Часто понижение свободной энергии в катализируемой реакции в действительности связано с тем, что промежуточные соединения обладают более высокой энтропией. Так, они могут, например, состоять из меньшего числа молекул, чем это необходимо для некатализируемой реакции. Кроме того, понижение общей энергии в промежуточных состояниях часто происходит благодаря образованию относительно устойчивых промежуточных комплексов.

Очень простой пример катализа найден при окислении ионов таллия ионами церия

$$2Ce^{4+} + Tl^{+} \longrightarrow 2Ce^{3+} + Tl^{3+}.$$

Хотя равновесие этой реакции значительно сдвинуто вправо, некатализируемая реакция идет очень медленно. Это главным образом обязано тому факту, что для осуществления

Рис. 12. Диаграмма свободной энергии, показывающая, что при наличии катализа реакция имеет более низкий энергетический барьер.

реакции необходимо столкновение между тремя ионами одного и того же знака; реакция не может протекать по стадиям, так как ионы Tl^{2+} и Cl^{2+} неустойчивы. Однако ионы марганца, катализирующие реакцию, позволяют осуществить прохождение реакции через последовательные стадии:

$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+},$$
$$Mn^{3+} + Ce^{4+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+},$$
$$Mn^{4+} + Tl^{+} \longrightarrow Mn^{2+} + Tl^{3+}.$$

Реакция поэтому может всецело осуществляться через столкновение только двух частиц, что происходит во много раз чаще, чем тройное столкновение.

Другие примеры катализа найдены при термическом разложении перекиси водорода. В отсутствие катализатора этот процесс происходит по следующему свободно-радикальному механизму:

$$(1)\quad H_2O_2 \longrightarrow 2OH,$$
$$(2)\quad OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HOO,$$
$$(3)\quad HOO + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + OH$$

с последующими различными реакциями рекомбинации радикалов:

$$(4)\quad 2OH \longrightarrow H_2O_2$$

и

$$(5)\quad OH + HOO \longrightarrow H_2O + O_2.$$

Самый медленный процесс в этой реакции — начальная диссоциация перекиси водорода с образованием двух гидроксильных радикалов, что требует большой энергии активации. Эта реакция очень сильно катализируется ионами железа [37], действие которых обусловлено образованием в процессе реакции гидроксильных радикалов.

$$(1')\quad Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-.$$

За этой реакцией следуют реакции (2)—(5), и, так как реакция (1') происходит с много большей скоростью, чем реакция (1), то значительно увеличивается суммарная скорость процесса.

Известно очень большое число реакций, катализируемых кислотами и основаниями. В связи с тем, что механизмы этих реакций имеют довольно специфические особенности, они будут рассмотрены отдельно.

Кислотно-основной катализ [38]

При осуществлении катализа кислотами и основаниями в водном растворе наиболее важными эффектами являются такие, которые приводят к прямому образованию ионов гидроксония (H_3O^+) и гидроксила в растворе. Существует много реакций, для которых, действительно, только эти

два иона являются эффективными катализаторами; примером является гидролиз эфиров, например этилацетата. В сильно кислых растворах эти реакции катализируются только ионами гидроксония, и выражение для скорости может быть записано в следующей форме:

$$v = k_{H^+}[H_3O^+][S]. \qquad (75)$$

Значение k_{H^+}, каталитической константы для этих ионов, может быть определено путем измерения скоростей реакций в кислых растворах при различных концентрациях H_3O^+ и S. Подобно этому в достаточно щелочных растворах единственными эффективными каталитическими веществами являются ионы гидроксила, и скорость в этом случае дается уравнением

$$v = k_{OH^-}[OH^-][S]. \qquad (76)$$

Каталитическая константа k_{OH^-} может быть также легко определена, как и k_{H^+}, но в щелочной среде. В общем случае, когда катализ может осуществляться обоими ионами, H^+ и OH^-, и когда реакция одновременно идет по двум направлениям, скорость реакции может быть записана так:

$$v = k_0[S] + k_{H^+}[H_3O^+][S] + k_{OH^-}[OH^-][S]. \qquad (77)$$

Здесь k_0 — константа скорости некатализируемой реакции. Поэтому константу скорости первого порядка, $v/[S]$, можно выразить в виде

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-]. \qquad (78)$$

Так как произведение $[H_3O^+][OH^-]$ равно ионному произведению воды K_w, константу скорости можно записать так:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + \frac{k_{OH^-} \cdot K_w}{[H_3O^+]}. \qquad (79)$$

Если опыты проводились в 0,1 M кислом растворе, то второй член в этом уравнении равен $k_{H^+} \cdot 10^{-1}$, в то время как третий член равен $k_{OH^-} \cdot 10^{-13}$ (так как $K_w = 10^{-14}$). Таким образом, если k_{OH^-} по крайней мере в 10^3 раз не превышает k_{H^+}, то третий член в рассмотренном уравнении будет пре-

небрежимо мал по сравнению со вторым. При достаточно высоких концентрациях кислоты второй член также много больше первого, поэтому

$$k = k_{H^+}[H_3O^+]. \quad (80)$$

Отсюда

$$\lg k = \lg k_{H^+} + \lg [H_3O^+] = \quad (81)$$

$$= \lg k_{H^+} - \mathrm{pH}. \quad (82)$$

В достаточно кислых растворах зависимость $\lg k$ от pH будет линейной с наклоном, равным —1. Подобно этому в достаточно щелочных растворах

$$k = k_{OH^-} K_w/[H_3O^+]. \quad (83)$$

Следовательно,

$$\lg k = \lg k_{OH^-} K_w - \lg [H_3O^+] = \quad (84)$$

$$= \lg k_{OH^-} K_w + \mathrm{pH}. \quad (85)$$

Зависимость $\lg k$ от pH тоже линейна, но теперь наклон равен +1. Кроме того, может наблюдаться промежуточный интервал pH, в котором доминирует первый член уравнения (78); в этом интервале не наблюдаются изменения k в зависимости от pH раствора. Схематически зависимость $\lg k$ от pH показана на рис. 13; она выражается диаграммой, впервые предложенной Скрабалом [39]. Кривая *a* представляет собой случай, когда не существует изменений в промежуточной области pH, но наблюдается зависимость pH в кислой и щелочной областях. Кривая *b* относится к случаю, когда отсутствует промежуточная область, т. е. некатализируемая реакция играет незначительную роль. Остальные кривые характеризуют реакции, в которых катализ отсутствует и в кислой и в щелочной областях.

В дополнение к специфическим эффектам водородного и гидроксильного ионов часто можно обнаружить влияние других кислых и основных веществ, присутствующих в растворе. Согласно определению кислот и оснований, предложенному Бренстедом и Лоури, кислота—это вещество, являющееся донором протона по отношению к подходящему акцептору, и основание — вещество, акцептирующее протон. Недиссоциированные кислоты и ионы аммония потому и являются кислотами, что они могут принимать участие в таких реакциях, как

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+.$$

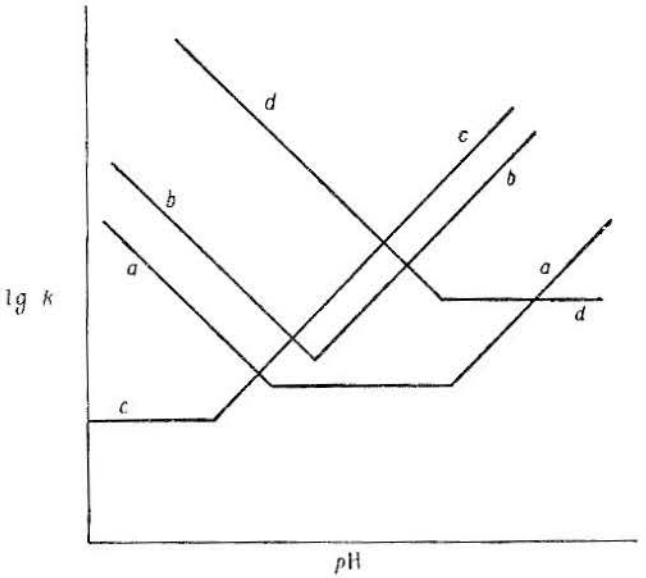


Рис. 13. Зависимость $\lg k$ от pH для различных типов протекания реакций, катализируемых кислотами и щелочами.

Подобным же образом аммиак и анионы кислот являются основаниями, так как они участвуют в таких реакциях:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-.$$

Из вышеприведенных уравнений видно, что вода может действовать, смотря по обстоятельствам, и как кислота и как основание; такие вещества называются амфотерными. Из всех вышеуказанных реакций следует, что кислота реагиру-

ет с основанием, давая новую кислоту и новое основание, например:

$$\underset{\text{Кислота}}{H_3O^+} + \underset{\text{Основание}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Кислота}}{NH_4^+} + \underset{\text{Основание}}{H_2O}$$

Ион NH_4^+ называется сопряженной кислотой по отношению к основанию NH_3, а анион A^- является сопряженным основанием по отношению к кислоте HA.

Кислые вещества, такие, как NH_4^+, и основные вещества, такие, как анионы, часто катализируют химические реакции. Катализ, который вызывается не водородными и гидроксильными ионами, а другими веществами, называют *общим* кислотным или основным катализом. Как пример общего кислотного катализа можно упомянуть разложение нитроамида в водном растворе:

$$NH_2NO_2 \longrightarrow N_2O + H_2O.$$

Это реакция строго первого порядка по нитроамиду; ее скорость в широком интервале pH не зависит от концентрации водородных ионов, а это означает, что k_{H^+} в уравнении (78) равно 0, что позволяет определить значение k_0 — константы некатализируемой реакции. Измерение скоростей [401] этой реакции было проведено в буферных растворах, и в табл. 11 приведены некоторые данные, полученные при использовании ацетатного буфера, в котором отсутствуют протоны, а концентрация ионов гидроксила пренебрежимо мала. Скорость реакции, как видно из таблицы, не зависит от концентрации водородных и гидроксильных ионов или уксусной кислоты, но является функцией концентрации ацетат-ионов.

Этот случай проиллюстрирован данными последней колонки табл. 11, рассчитанными по уравнению

$$k = 6{,}33 \cdot 10^{-6} + 8{,}33 \cdot 10^{-3} \cdot [CH_3COO^-]. \qquad (86)$$

Первый член представляет собой константу скорости в растворах сильных кислот и соответствует k_0 — константе некатализируемой реакции. Множитель $8{,}33 \cdot 10^{-3}$ — каталитическая константа для ацетатного иона. Катализ гидроксильными ионами может быть обнаружен в более щелочных растворах, но он незначителен в условиях, указанных

Таблица 11

Константы скорости разложения нитроамида при 15°

$[CH_3COO^-] \times 10^4$	$[CH_3COOH] \times 10^4$	$[H_3O^+] \times 10^6$	$[OH^-] \times 10^{11}$	Константа скорости $\times 10^6$, $сек^{-1}$	
				наблюдаемая	рассчитанная
3,55	1,46	82,0	12,2	3,53	3,60
3,97	3,38	170,0	5,88	3,90	3,95
4,14	1,62	78,0	12,8	4,10	4,08
6,83	1,35	40,0	25,0	6,35	6,33
9,61	1,69	35,0	28,6	8,76	8,65
10,20	1,01	20,0	50,5	9,20	9,13
13,60	0,67	9,8	102,6	12,1	12,0
15,80	1,26	17,0	58,8	13,3	13,6

в табл. 11. Общий щелочной катализ может наблюдаться также в системе, содержащей незаряженное основание, такое, как анилин.

Этот пример относительно прост для анализа, так как катализ кислотой здесь ничтожен. Иногда катализ осуществляют и кислые и основные соединения. Предполагается, например, что кислота HA содержится в растворе вместе с сопряженным основанием A^-, а кроме того, в растворе присутствуют ионы водорода и гидроксила; тогда общий вид выражения для константы будет такой:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-]. \qquad (87)$$

Поэтому при экспериментальном изучении таких систем должны быть определены пять констант; это можно сделать путем систематического изменения концентраций.

Общий кислотно-основной катализ встречается очень часто, но существует несколько случаев, в которых проявляется специфический катализ ионами водорода или гидроксила; в этом случае константа скорости линейно изменяется с $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$ и не зависит от присутствия других кислых и основных веществ. Например, специфический катализ был обнаружен при гидролизе простых эфиров (см. стр. 313). Существуют две основные причины отсутствия

общего кислотно-основного катализа в этих случаях. Во-первых, существует количественное соотношение между каталитическими коэффициентами для различных веществ, выражаемое уравнениями Бренстеда, которое рассматривается позднее; иногда эти соотношения по природе таковы, что делают H_3O^+ и OH^- доминирующими катализаторами в условиях эксперимента.

Во-вторых, имеется большое число различных типов механизмов для кислотно-основного катализа; некоторые из них приводят к общему, а другие — к специфическому катализу. Исчерпывающая обработка этого материала здесь невозможна, но некоторые основные принципы стоит рассмотреть. Прежде всего обсудим случай несложного катализа в водном растворе. Реакции этого типа обычно протекают в две стадии, первая из которых включает передачу протона субстрату S, а вторая — отделение протона от протонированного субстрата SH^+. Присоединяющийся протон может образоваться из гидроксониевого иона H_3O^+ или других кислых веществ, присутствующих в растворе; эти вещества обозначаются как BH^+. Во второй стадии протон от SH^+ может переходить к молекуле воды или к каким-либо другим основным веществам, присутствующим в растворе. Как легко можно показать, вещества, передающие протоны субстрату, не представляют первостепенной важности при установлении кинетического закона. Однако вещества, которым SH^+ передает протон во второй стадии, имеют важное значение. Если передача протона происходит к молекуле растворителя, т. е. наблюдается процесс

$$SH^+ + H_2O \longrightarrow S + H_3O^+,$$

то механизм называют *протолитическим*. Если, с другой стороны, передача протона во второй стадии происходит к молекуле растворенного вещества,

$$SH^+ + B \longrightarrow S + BH^+,$$

то механизм называется *прототропным*. В последнем случае, как будет видно позднее, осуществляется общий катализ. В случае протолитического механизма катализ может быть как специфическим, так и общим в зависимости от разных причин.

Первым будет рассмотрен протолитический механизм, т. е. процесс

$$S + BH^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

и

$$SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+,$$

где P — продукт или продукты реакции.

В дополнение можно рассмотреть уравнение для ионизации кислых веществ

$$BH^+ + H_2O \rightleftarrows B + H_3O^+.$$

Константу равновесия этой реакции выразим через K. Применение принципа стационарных концентраций к веществу SH^+ дает

$$k_1[S][BH^+] - k_{-1}[SH^+][B] - k_2[SH^+] = 0. \qquad (88)$$

Введем в константу k_2 концентрацию воды. Тогда концентрация SH^+ запишется так:

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][BH^+]}{k_{-1}[B] + k_2}. \qquad (89)$$

Поэтому скорость образования продуктов

$$v = k_2[SH^+] = \frac{k_1 k_2[S][BH^+]}{k_{-1}[B] + k_2}. \qquad (90)$$

Следует рассмотреть два особых случая, относящихся к этому уравнению и зависящих от соотношения величин $k_{-1}[B]$ и k_2. Если $k_{-1}[B]$ много больше k_2, то вещество SH^+ играет существенную роль в равновесии (это комплекс Аррениуса). В этом случае уравнение (90) превращается в

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[S][BH^+]}{[B]}. \qquad (91)$$

Так как константа диссоциации кислоты выражается уравнением

$$K = \frac{[B]\,[H_3O^+]}{[BH^+]}, \qquad (92)$$

то уравнение (91) дает

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} K}\,[S]\,[H_3O^+]. \qquad (93)$$

Поэтому рассмотренный механизм приводит к специфическому катализу, несмотря на то что присоединяющийся в первой стадии протон появляется из вещества BH^+.

Если, с другой стороны, k_2 много больше, чем $k_{-1}[B]$ (в этом случае образующийся комплекс является комплексом Вант-Гоффа), то уравнение (91) переходит в

$$v = k_1\,[S]\,[BH^+], \qquad (94)$$

Последнее выражение пригодно для любого кислого вещества, присутствующего в растворе, так что может осуществляться как катализ различными веществами, так и катализ общего типа.

Прототропный механизм, при котором происходит передача протона от SH^+ к присутствующему в растворе основанию, может быть записан следующим образом:

$$S + BH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B,$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+.$$

Снова рассмотрим равновесие

$$BH^+ + H_2O \rightleftarrows B + H_3O^+.$$

Принцип стационарных концентраций приводит к уравнению

$$k_1\,[S]\,[BH^+] - k_{-1}\,[SH^+]\,[B] - k_2\,[SH]\,[B] = 0, \qquad (95)$$

откуда

$$[SH^+] = \frac{k_1\,[S]\,[BH^+]}{(k_{-1} + k_2)\,[B]}. \qquad (96)$$

Тогда скорость равна

$$v = k_2\,[SH^+]\,[B] = \frac{k_1 k_2\,[S]\,[BH^+]}{(k_{-1} + k_2)}. \qquad (97)$$

В этом случае осуществляется механизм общего кислотного катализа независимо от того, образуется комплекс Аррениуса или Вант-Гоффа.

Выводы, сделанные на основании проведенных выше рассуждений, суммированы в табл. 12.

Таблица 12

Механизмы кислотного катализа

Механизм	Комплекс Аррениуса	Комплекс Вант-Гоффа
Протолитический $SH^+ + H_2O \longrightarrow P + H_3O^+$	Специфический	Общий
Прототропный $SH^+ + B \longrightarrow P + BH^+$	Общий	Общий

Механизм действия основных катализаторов аналогичен. Начальная стадия в этом случае состоит в передаче протона от субстрата, который теперь следует обозначать как SH, к основному веществу. Во второй стадии образующееся вещество акцептирует протоны либо из молекулы растворителя (протолитический механизм), либо от растворенной молекулы (прототропный механизм). С учетом этих изменений выводы относительно типа основного катализа те же, что и представленные в табл. 12.

Будут рассмотрены и другие механизмы кислотного и основного катализа и показана их применимость к определенным реакциям. Иногда, например, начальная стадия реакции состоит не в передаче протона, а в образовании водородной связи с растворителем. Несколько таких случаев обсуждены Фростом и Пирсоном [41].

Уравнение Бренстеда

Кислотно-основной катализ включает передачу протона от молекулы катализатора или к ней, поэтому следует ожидать определенной зависимости между эффективностью

катализатора и его силой как кислоты или основания. Для кислоты сила определяется той легкостью, с которой она передает протон молекуле воды; таким образом, сила кислоты HA определяется константой равновесия процесса

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-.$$

Константа этой реакции описывается уравнением

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}. \quad (98)$$

Бренстед и Педерсон [40] предположили, что для данной реакции, катализируемой серией кислот, кислотная каталитическая константа k_a будет связана с константой диссоциации K_a уравнением

$$k_a = G_a K_a^{\alpha}, \quad (99)$$

где G_a и α являются константами, значения которых обычно меньше единицы. Как будет показано позднее, такое соотношение представляет частный случай принципа линейности свободных энергий.

Для основного катализа уравнение, предложенное Бренстедом и Педерсоном, записывается в виде

$$k_b = G_b K_b^{\beta}, \quad (100)$$

где G_b и β — тоже константы, которые обычно меньше единицы. Но здесь K_b — константа диссоциации основания, которая для процесса

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

выражается следующим образом

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}. \quad (101)$$

Этот же случай можно рассмотреть с точки зрения кислотной диссоциации сопряженной кислоты BH^+, а именно

$$BH^+ + H_2O \rightleftarrows B + H_3O^+.$$

Тогда константа записывается так:

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}. \quad (102)$$

Из уравнений (101) и (102) видно, что

$$K_a \cdot K_b = K_w. \quad (103)$$

Следовательно, уравнение (100) может быть переписано в виде

$$k_b = G_b \left(\frac{K_w}{K_a}\right)^{\beta} = \quad (104)$$

$$= G_b' K_a^{-\beta}, \quad (105)$$

где G_b' — новая константа. Уравнения (99), (100) и (105) обычно называют соотношениями Бренстеда.

Эти уравнения можно преобразовать, если они применяются к кислоте, которая при ионизации дает более чем один протон (например, $HOOCCH_2COOH$), или к основанию, которое акцептирует более чем один протон (например, PO_4^{3-}). Модифицированными уравнениями являются

$$\frac{k_a}{p} = G_a \left(\frac{qK_a}{p}\right)^{\alpha}, \quad (106)$$

$$\frac{k_b}{q} = G_b \left(\frac{p}{qK_a}\right)^{\beta}. \quad (107)$$

В уравнении (106) для кислотного катализа p — число диссоциирующих протонов, одинаково сильно связанных с кислотой, а q — эквивалентное число положений в сопряженном основании, которые могут присоединять протоны. В уравнении (107) для основного катализа q — число положений в катализирующем основании, способных присоединять протон, а p — эквивалентное число протонов, способных диссоциировать в сопряженной кислоте. Например, в случае иона гидроксила q равно 1, а p — 2. Необходимость в этих множителях отпадает, если рассматриваемые протоны и основные центры связывают один и тот же атом; так, нет необходимости вносить поправку в случае NH_4^+.

Уравнения (99) и (105) были проверены Бренстедом и сотр. [42] на большом числе реакций; получено удовлетворительное соответствие. Применимость этого соотношения

будет рассмотрена во второй главе на примере реакции иодирования ацетона.

Можно показать, что уравнение Бренстеда является частным случаем уравнения Гаммета или принципа линейности свободных энергий. Рассматривается реакция, катализируемая кислотами одного гомологического ряда; можно поэтому ожидать применимости уравнения Гаммета

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma\rho, \tag{108}$$

а соответствующее уравнение для констант диссоциации будет

$$\lg K = \lg K_0 + \sigma\rho'. \tag{109}$$

Значения σ одинаковы для катализа и диссоциации, но константы реакции ρ и ρ' различаются. Уравнения (108) и (109) могут быть записаны в виде

$$\frac{1}{\rho}\lg k = \frac{1}{\rho}\lg k_0 + \sigma \tag{110}$$

и

$$\frac{1}{\rho'}\lg K = \frac{1}{\rho'}\lg K_0 + \sigma. \tag{111}$$

Вычитание приводит к уравнению

$$\frac{1}{\rho}\lg k - \frac{1}{\rho'}\lg K = \text{const}. \tag{112}$$

Откуда

$$\frac{\lg k^{1/\rho}}{\lg K^{1/\rho'}} = \text{const}. \tag{113}$$

А последнее выражение можно переписать:

$$\lg \frac{k}{K^{\rho/\rho'}} = \text{const} \tag{114}$$

или

$$k = GK^{\alpha}, \tag{115}$$

где C и α — константы, причем последняя равна ρ/ρ'.

На основании вышеизложенного можно ожидать, что уравнения Бренстеда особенно успешно будут применимы к катализу гомологическими сериями кислот или оснований. Они применимы также, хотя и не столь точно, к кислотам и основаниям, не относящимся к одним гомологическим сериям.

Кислотные функции

Значительную информацию о механизмах кислотно-катализируемых реакций можно получить при использовании кислотных функций. В разбавленных растворах кислот наиболее распространенной мерой кислотности раствора является величина pH. Однако значение pH теряет свою ценность для более концентрированных растворов, где коэффициент кислотности заметно отличается от единицы. Для таких растворов более удовлетворительным является измерение силы кислоты в единицах кислотных функций, из которых наиболее важны две. Эти кислотные функции определяются экспериментально на основе спектрофотометрического измерения концентраций двух форм определенных индикаторов. Причина существования некоторых различий кислотных функций состоит в том, что каждая из них определяется различным типом равновесия. Все кислотные функции становятся идентичными pH по мере разбавления раствора.

Наиболее известная кислотная функция H_0 основана на равновесии

$$(1) \quad B + H^+ \rightleftarrows BH^+.$$

Такое равновесие устанавливается, например, в растворах анилинов

$$(2) \quad C_6H_5NH_2 + H^+ \rightleftarrows C_6H_5NH_3^+$$

В этих уравнениях ион водорода записан как H^+, но известно, что в водных растворах он сильно гидратирован и присутствует в виде $H_9O_4^+$. Константа равновесия такой реакции

$$K = \frac{[BH^+]}{[B][H^+]} \cdot \frac{f_{BH^+}}{f_B \cdot f_{H^+}}, \tag{116}$$

где f — коэффициент активности. Если BH^+ и B — вещества, различимые спектрофотометрически, то можно измерить отношение $[BH^+]/[B]$ и определить величину K в более разбавленных растворах. Уравнение (116) можно переписать так:

$$\lg K - \lg \frac{[BH^+]}{[B]} = -\lg a_{H^+} - \lg \frac{f_B}{f_{BH^+}}. \tag{117}$$

где a_{H^+}, равное $[H^+]/f_{H^+}$, является активностью иона водорода. В уравнении (117) значение левой части определяется экспериментально; функция, стоящая справа, может быть измерена в каком-либо кислом растворе с помощью подходящего индикатора путем измерения концентрации его двух форм. Правая часть уравнения (117) определена Гамметом [43] как кислотная функция H_0:

$$H_0 = -\lg a_{H^+} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}}. \qquad (118)$$

Значение этой функции состоит в том, что в случае, когда она может быть скоррелирована со скоростями реакции, процесс протекает по механизму, в котором предравновесная стадия того же типа, что и приведенная выше реакция (1).

Предполагается, например, что реакция идет по механизму

$$X + H^+ \rightleftarrows XH^+ \quad \text{(быстро)}$$
$$XH^+ \longrightarrow \text{Продукты} \quad \text{(медленно)},$$

т. е. вторая стадия является медленной и ее скорость, определяющая скорость всего процесса в целом, пропорциональна концентрации активированного комплекса, $(XH^+)^{\neq}$, соответствующего этой стадии

$$v = k^{\neq}[(XH^+)^{\neq}]. \qquad (119)$$

Эти активированные комплексы находятся в равновесии с веществами XH^+,

$$\frac{a_{\neq}}{a_{XH^+}} = \frac{[(XH^+)^{\neq}]}{[XH^+]} \cdot \frac{f_{\neq}}{f_{XH^+}} = K_X^{\neq}, \qquad (120)$$

где $a_{\neq}$ и $f_{\neq}$ обозначают, соответственно, активность и коэффициент активности активированного комплекса. Поэтому скорость такой реакции описывается уравнением

$$v = k^{\neq} K_X^{\neq} [XH^+] \frac{f_{XH^+}}{f_{\neq}}. \qquad (121)$$

Для предравновесной стадии

$$\frac{a_{XH^+}}{a_X a_{H^+}} = \frac{[XH^+]}{[X]} \cdot \frac{f_{XH^+}}{f_X a_{H^+}} = K_X, \qquad (122)$$

так что скорость равна

$$v = k^{\neq} K_X^{\neq} K_X \cdot \frac{f_X}{f_{\neq}} a_{H^+}[X]. \qquad (123)$$

Следовательно, коэффициент скорости реакции первого порядка, определяемый как $v/[X]$, будет

$$k = k^{\neq} K_X^{\neq} K_X \frac{f_X}{f_{\neq}} a_{H^+}, \qquad (124)$$

поэтому

$$\lg k = \lg\left(k^{\neq} K_X^{\neq} K_X\right) + \lg a_{H^+} + \frac{f_X}{f_{\neq}}. \qquad (125)$$

Если сравнить уравнения (118) и (125), то видно, что кислотная функция содержит отношение $a_{H^+} \cdot f_B/f_{BH^+}$, а коэффициент скорости включает член $a_{H^+} f_X/f^{\neq}$. Можно ожидать, что отношения f_B/f_{BH^+} и $f_X/f^{\neq}$ будут изменяться в некоторой степени одинаковым образом, так как в случае обоих веществ знаменатель содержит на один протон больше, чем числитель. В результате этого возможна корреляция между $\lg k$ и H_0; между ними действительно наблюдается линейная зависимость с наклоном, равным —1. Аналогичное соотношение найдено для большого числа примеров [44] и служит некоторым подтверждением предложенного кинетического механизма.

Другая кислотная функция H_R определена [45] в соответствии со следующим равновесием:

$$ROH + H^+ \rightleftarrows R^+ + H_2O.$$

Примером такого равновесия является реакция

$$Ph\,COH + H^+ \rightleftarrows Ph\,C^+ + H_2O.$$

Этот процесс отличается от предшествующего тем, что здесь при ионизации отщепляется молекула воды. Константа равновесия равна

$$K = \frac{a_{R^+} a_{H_2O}}{a_{ROH} a_{H^+}} = \frac{a_{H_2O}[R^+] \cdot f_{R^+}}{a_{H^+}[ROH] \cdot f_{ROH}}. \qquad (126)$$

Разделение измеримых и неизмеримых величин дает

$$\lg K - \lg \frac{[R^+]}{[ROH]} = -\lg \frac{a_{H^+} f_{ROH}}{a_{H_2O} f_{R^+}}, \qquad (127)$$

и поэтому H_R определяется как

$$H_R = -\lg \frac{a_{H^+} f_{ROH}}{a_{H_2O} f_{R^+}}. \qquad (128)$$

Как и ранее, она может быть измерена путем определения величин, стоящих в левой части уравнения (127). Между этой кислотной функцией и константой скорости также можно ожидать корреляцию, если реакция происходит по механизму типа

$$ZOH + H^+ \rightleftarrows Z^+ + H_2O \quad \text{(быстро)}$$
$$Z^+ \longrightarrow \text{Продукты (медленно)}.$$

Этот механизм отличается от предыдущего тем, что в предравновесной стадии отщепляется молекула воды. Скорость реакции теперь равна

$$v = k^{\neq} [(Z^+)^{\neq}], \qquad (129)$$

где $(Z^+)^{\neq}$ обозначает активированные комплексы для второй стадии. Они находятся в равновесии с Z^+,

$$\frac{a_{\neq}}{a_{Z^+}} = \frac{[(Z^+)^{\neq}]}{[Z^+]} \cdot \frac{f_{\neq}}{f_{Z^+}} = K_Z^{\neq}, \qquad (130)$$

так что

$$v = k^{\neq} K_Z^{\neq} [Z^+] \frac{f_{Z^+}}{f_{\neq}}. \qquad (131)$$

Константа для предравновесной стадии в этом случае равна

$$\frac{a_{Z^+} a_{H_2O}}{a_{ZOH} a_{H^+}} = \frac{[Z^+]}{[ZOH]} \frac{f_{Z^+} a_{H_2O}}{f_{ZOH} a_{H^+}} = K_Z, \qquad (132)$$

и, следовательно, скорость выражается так:

$$v = k^{\neq} K_Z^{\neq} K_Z \frac{f_{ZOH}}{f_{\neq}} \cdot \frac{a_{H^+}}{a_{H_2O}} [ZOH]. \qquad (133)$$

Константа скорости первого порядка, равная $v/[ZOH]$, в этом случае описывается уравнением

$$k = k^{\neq} K_Z^{\neq} K_Z \cdot \frac{f_{ZOH}}{f_{\neq}} \frac{a_{H^+}}{a_{H_2O}} \qquad (134)$$

и

$$\lg k = \lg \left(k^{\neq} K_Z^{\neq} K_Z\right) + \lg \frac{a_{H^+} f_{ZOH}}{a_{H_2O} f_{\neq}}. \qquad (135)$$

Это уравнение в отличие от уравнения (125) включает величину a_{H_2O}, появление которой связано с отщеплением молекулы воды в начальной стадии реакции.

Сравнение уравнений (128) и (135) действительно показывает, что в случае применимости такого механизма можно ожидать корреляции между $\lg k$ и H_R. Функция H_R не использовалась до сих пор столь интенсивно, как H_0, хотя несколько корреляций такого рода были найдены [46].

Суммируя, можно сказать, что важность рассмотрения кислотных функций состоит в том, что хорошая линейная зависимость между логарифмом константы скорости и кислотной функцией служит доказательством в пользу определенного типа механизма. Однако это заключение о механизме не является абсолютно точным, так как оно зависит от допущений, связанных с коэффициентами активности. В целом, доказательства, основанные на значении кислотной функции, должны удовлетворительно согласовываться с доказательствами, полученными другими способами.

Катализ энзимами [47]

Энзимы являются биологическими катализаторами, и значительное число их идентифицировано. Катализ энзимами гораздо более специфичен, чем катализ кислотами и основаниями; каждый энзим катализирует только небольшое число различных реакций. Некоторые энзимы обладают абсолютно специфичным действием; например, уреаза катализирует только расщепление мочевины

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_3.$$

Другие, например протеолитические энзимы, катализируют гидролиз пептидной связи (и, возможно, также эфир-

ной связи) в том случае, если удовлетворены определенные условия, связанные с соседними по отношению к данной связи группами. Многие энзимы проявляют стереоспецифичность, при этом они катализируют реакцию только одной

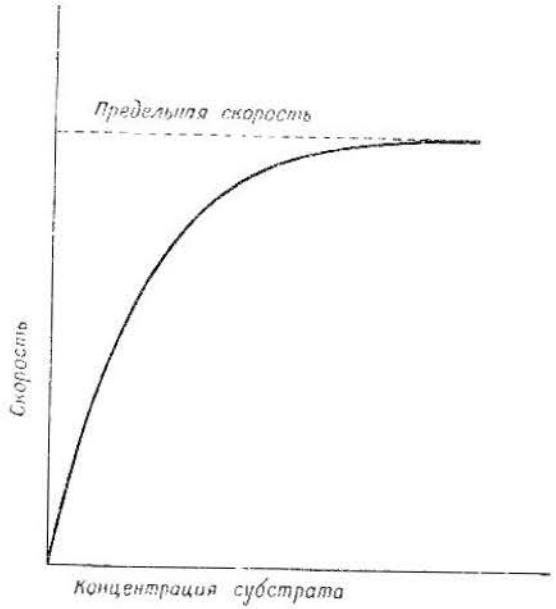


Рис. 14. Изменение скорости реакции, катализируемой энзимами, с изменением концентрации субстрата.

стереохимической формы; протеолитические энзимы, например, катализируют гидролиз пептидов, образованных аминокислотами, имеющими только *L*-конфигурацию.

Химически все энзимы являются протеинами, но они могут ассоциировать с небелковыми веществами (называемыми коэнзимами, или простетическими группами), которые оказывают существенное влияние на весь энзим. Иногда энзимы каталитически неактивны в отсутствие ионов определенных металлов. Существуют различные доказательства того, что своей каталитической активностью энзимы обязаны относительно небольшому участку молекулы протеина. Этот участок обычно называют *активным центром*.

Кинетических исследований реакций, катализируемых энзимами, проведено относительно немного, и еще многое остается сделать прежде, чем механизмы этих реакций будут окончательно выяснены. Проделанная работа показала, что энзиматические реакции часто бывают очень сложными, включают большое число элементарных стадий, каждая из которых может представлять собой довольно сложные взаимодействия между различными группами энзима и молекулами субстрата. Здесь будет дано только самое общее и упрощенное рассмотрение этой проблемы. Основное внимание уделяется влиянию концентрации pH и температуры на скорости реакций и рассматриваются некоторые типы механизмов.

Скорости ферментативных реакций обычно пропорциональны первой степени концентрации энзима. Зависимость от концентрации субстрата часто бывает такой, как показано на рис. 14. Видно, что скорость линейно изменяется с концентрацией субстрата при низких его концентрациях; таким образом, кинетика реакции будет иметь первый порядок по субстрату и становится независимой от его концентрации (нулевой порядок) при высоких концентрациях. Такой тип зависимости был впервые объяснен Михаэлисом и Ментен [48] на основе следующего общего механизма:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \quad ES \xrightarrow{k_2} E + P.$$

Здесь E и S — энзим и субстрат, P — продукт реакции и ES — комплекс энзима с субстратом. Использование принципа стационарных концентраций [49] дает уравнение

$$k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0. \qquad (136)$$

Общая концентрация энзима $[E]_0$ равна концентрации свободного энзима [E] плюс концентрация комплекса [ES] (так как энзим всегда находится в одной из двух форм)

$$[E]_0 = [E] + [ES]. \qquad (137)$$

Исключив концентрацию энзима [E] из уравнения (136), можно получить

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0, \qquad (138)$$

откуда

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}. \quad (139)$$

Поэтому скорость реакции равна

$$v = k_2 [ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} = \quad (140)$$

$$= \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \quad (141)$$

$$= \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]}. \quad (142)$$

В последнем уравнении K_m равна $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ и известна как константа Михаэлиса.

Из уравнения (124) можно видеть, что, когда [S] достаточно мала, чтобы ее значением можно было пренебречь по сравнению с K_m, скорость реакции опишется уравнением

$$v = \frac{k_2}{K_m} [E]_0 [S] \quad (143)$$

и должен наблюдаться первый порядок по концентрации субстрата. С другой стороны, когда $[S] \gg K_m$,

$$v = k_2 [E]_0, \quad (144)$$

и кинетика реакции становится нулевого порядка по субстрату. Таким образом, зависимость, представленная на рис. 14, соответствует уравнению (142).

Было найдено значительное число реакций, подчиняющихся закону Михаэлиса — Ментен [уравнение (142)], и определено большое число констант Михаэлиса, иногда даже в некотором температурном интервале. Однако на основании этого эмпирического закона нельзя установить механизм процесса, так как возможно, что в более сложных случаях можно прийти к тому же уравнению для скорости реакции, например при механизме

$$E + S \rightleftarrows ES \longrightarrow ES' \longrightarrow E + P,$$

в котором имеется еще один промежуточный комплекс. Недавно появились методы, позволяющие установить наличие промежуточных соединений в ферментативных системах [50] и определить их концентрацию (обычно спектрофотометрически); эти методы дают большую

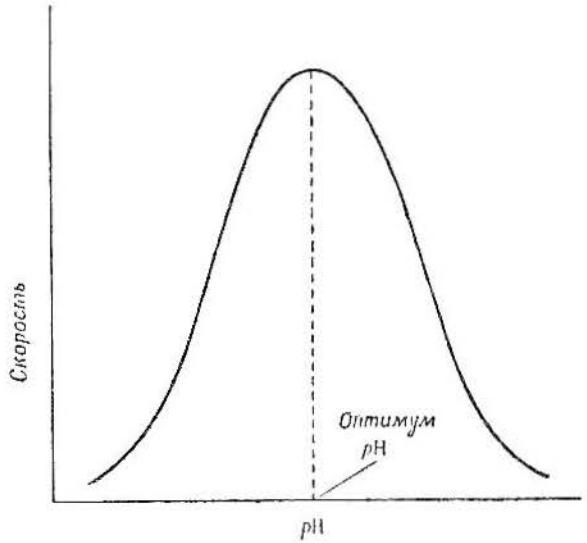


Рис. 15. Типичное изменение скорости ферментативной реакции при различных pH.

информацию о механизмах реакции. Такую информацию недавно получили при изучении [51] быстрой переходной фазы или предстационарной стадии ферментативной реакции. Этот подход должен быть распространен также на реакции между двумя субстратами и на ингибированные системы. Иногда возникает другая сложность в связи с тем, что скорость реакции не достигает постоянного значения по мере роста концентрации субстрата, а проходит через максимум. Это может быть объяснено механизмом, по которому к комплексу энзима с субстратом может присоединиться еще одна молекула субстрата.

При изменении pH скорость ферментативных реакций большей частью проходит через максимальное значение,

как это показано схематически на рис. 15. В общих чертах объяснение этому впервые было дано Михаэлисом и сотр. [52], но детальное рассмотрение с помощью метода стационарных концентраций сделано только недавно, а его применение к более сложным системам и быстрой начальной фазе реакции еще предстоит провести. Основная идея заключается в том, что активный центр энзима может состоять из трех ионизированных состояний

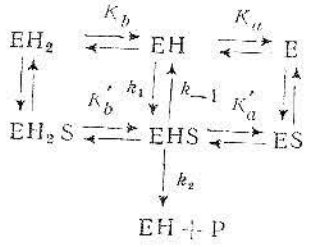
$$EH_2 \overset{K_b}{\rightleftarrows} EH \overset{K_a}{\rightleftarrows} E.$$

В этой схеме форма EH_2, очевидно, несет на один положительный заряд больше (или на один отрицательный заряд меньше), чем EH, а EH имеет на один положительный заряд больше, чем E. Для простоты знаки зарядов опускаются. Пусть константы диссоциации каждого состояния будут K_b и K_a.

Каждая из форм энзима может взаимодействовать с субстратом (для простоты предполагаем, что он не ионизируется), в результате комплекс энзим — субстрат также может существовать в трех различных состояниях ионизации

$$EH_2S \overset{K_b'}{\rightleftarrows} EHS \overset{K_a'}{\rightleftarrows} ES.$$

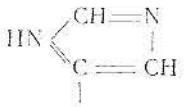
Если принять, что продукт реакции образуется только через форму EHS, то схемой реакции будет



Применение метода стационарности к этой реакционной системе приводит к довольно сложному уравнению для скорости реакции, но легко видеть, что эта схема совпадает с закономерностью, изображенной на рис. 15. Таким образом, в кислых растворах, где равновесие сдвинуто влево, энзим

состоит в основном из формы EH_2 и комплекса EH_2S, а так как постулировалось, что последний является нереакционноспособным, то скорость реакции будет мала. По аналогии с этим в щелочных растворах доминируют формы E и ES, поэтому скорость реакции также будет незначительной. В некотором интервале pH, называемом оптимальным, преобладает форма EHS, и поэтому скорость будет максимальной.

Изучение скоростей ферментативных реакций при различных значениях концентраций субстрата и pH дает возможность вычислить значения констант диссоциации K_a, K_b, K_a', K_b'. Величины двух первых констант, соответствующих свободному энзиму, имеют большое значение, так как приводят к определенным выводам относительно природы ионизирующей группы в активном центре. Так пепсин — энзим, катализирующий гидролиз определенных пептидов в желудке, — имеет pK 2,2; известна только одна органическая группа, которая может дать такую величину, а именно карбоксильная группа —COOH. Подобным образом различные энзимы, такие, как химотрипсин и холинэстераза, имеют pK около 7,2, что почти с полной уверенностью можно отнести к ионизации протона, связанного с кольцевым атомом азота в имидазоле



Значения K_a' и K_b' в сравнении с K_a и K_b дают значительную информацию при рассмотрении пути, по которому ионизирующие группы активного центра взаимодействуют с субстратом. К сожалению, даже сложная схема реакции, приведенная выше, вероятно, является слишком простой для большинства ферментативных реакций, и для них должны быть предложены еще более сложные схемы.

Значительную информацию о механизме действия энзимов можно получить при изучении влияния температуры на скорость реакции. При этом возникает осложнение, связанное с тем, что сами энзимы подвергаются процессам дезактивации, идущими с очень высокой энергией активации, а также с высокими предэкспонентами; при

температуре 35° и выше (в зависимости от характера энзима) энзим может подвергаться очень быстрой дезактивации в ходе кинетических измерений, в результате чего наблюдается низкая скорость реакции. Вследствие этого часто можно наблюдать, что скорости ферментативных реакций проходят через максимум по мере увеличения температуры; температура, при которой скорость реакции становится максимальной, называется *оптимальной температурой*, хотя ее значение зависит от условий эксперимента. Кинетика процесса дезактивации энзима, в который включается также и процесс денатурирования белка, исследована довольно подробно и выяснены важные моменты, касающиеся деталей механизмов.

Работая при достаточно низких температурах, при которых не происходит заметной дезактивации, или вводя поправки на дезактивацию, можно определить влияние температуры на ферментативную реакцию. При анализе результатов важно учитывать тот факт, что скорость реакции подчиняется уравнению

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]} \qquad (145)$$

(или имеющему еще более сложную форму), так что не следует ожидать простой зависимости скорости реакции от температуры. Однако при достаточно высоких концентрациях субстрата скорость будет равна:

$$v = k_2 [E]_0, \qquad (146)$$

следовательно, можно ожидать, что k_2 изменяется с температурой согласно закону Аррениуса. Именно такая температурная зависимость может быть обнаружена для v, если работать при постоянной концентрации энзима. При этих условиях зависимость $\lg v$ от $1/T$ дает прямую линию, как это было обнаружено для большого числа ферментативных систем.

При низких концентрациях энзима уравнение скорости будет таким:

$$v = \frac{k_2}{K_m} [E]_0 [S], \qquad (147)$$

и так как $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$, его можно представить в виде

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [E]_0 [S]. \qquad (148)$$

В общем случае при условии низкой концентрации субстрата нельзя ожидать простой зависимости скорости реакции от температуры. Однако в этом случае, если k_2 много больше, чем k_{-1}, уравнение (148) переходит в уравнение

$$v = k_1 [E]_0 [S]. \qquad (149)$$

Кривая зависимости v от $1/T$ будет снова прямолинейной, и энергия активации, рассчитанная по ее наклону, будет относиться к k_1. Таким образом, этот подход может быть применен к реакциям энзима с субстратом, идущим с образованием комплекса энзим — субстрат. Если, с другой стороны, k_{-1} много больше k_2, то уравнение скорости примет следующий вид:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [E]_0 [S]. \qquad (150)$$

Энергия активации, получающаяся из зависимости $\lg v$ от $1/T$, будет равна

$$E_1 + E_2 - E_3,$$

Таблица 13

Сравнение кинетических параметров для катализируемых реакций

Реакция	Катализатор	T, °C	k, л/моль·сек	A, л/моль·сек	E, ккал/моль
Гидролиз мочевины	H_3O^+	62,0	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	24,6
Гидролиз мочевины	Уреаза	20,8	$5,0 \cdot 10^{6}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	6,8
Гидролиз аденозинтрифосфата	H_3O^+	40,0	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{9}$	21,2
Гидролиз аденозинтрифосфата	Миозин	25,0	$8,2 \cdot 10^{6}$	$1,6 \cdot 10^{22}$	21,1
Разложение перекиси водорода	Fe^{2+}	22,0	56,0	$1,8 \cdot 10^{9}$	10,1
Разложение перекиси водорода	Каталаза	22,0	$3,5 \cdot 10^{7}$	$6,4 \cdot 10^{8}$	1,7

где эти три энергии активации соответствуют трем элементарным реакциям.

В табл. 13 приведены значения констант скоростей, энергий активации и предэкспонентов для реакций, катализируемых энзимами, и для сравнения сюда же включены данные для реакций с участием других катализаторов. Поразительный результат, который наблюдается при этом, состоит в том, что энзимы по отношению к одному какому-либо соединению, являются много более эффективными катализаторами, чем общепринятые катализаторы. В случае уреазы и каталазы эта высокая эффективность связана со значительными уменьшениями энергии активации; аналогичное явление обнаруживается для многих других ферментативных систем. Очевидно, энзимы оказывают свое действие тем, что заставляют процесс проходить по гораздо более удобному реакционному пути. Пока не известно, каким образом они это делают, но в следующей главе будут даны некоторые пояснения в связи с этим вопросом при рассмотрении гидролиза эфиров.

ЗАДАЧИ

1) Используя уравнения (10) и (14), рассчитайте электростатический вклад в $\Delta G^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ и $T\Delta S^{\neq}$ (в *ккал/моль*) при условии, что

$$z_A z_B = -2; \quad \varepsilon = 80 \quad (\partial \ln \varepsilon / \partial T)_P = -0{,}0046; \quad d_{AB} = 2{,}5\ \text{Å}.$$

2) Предскажите, какое влияние на скорости приведенных ниже реакций окажет повышение: а) диэлектрической проницаемости; б) ионной силы раствора; в) гидростатического давления:

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2\,SO_4^{2-},$$

$$Co(NH_3)_5\,Br^{2+} + NO_2^- \rightarrow Co(NH_3)_5\,NO_2^{+} + Br^-,$$

$$CH_3Br + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + H_3O^+ + Br^-,$$

$$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-.$$

Рассчитайте знак энтропии в каждом случае.

3) Константа скорости реакции между ионами персульфата и иода меняется с ионной силой следующим образом:

I, моль/литр	0,00245	0,00365	0,00445
k, л/моль·сек	1,05	1,12	1,16
	0,00645	0,00845	0,01245
	1,18	1,26	1,39

Представьте эти данные графически, используя уравнение (35), и рассчитайте значение z_Az_B. Какой заряд имеет ион персульфата, если стадией, контролирующей скорость реакции, является реакция между ионом персульфата и иода, I^-?

4) Рассчитайте объем активации (в *см³/моль*) для четырех реакций; данные по этим реакциям представлены на рис. 6.

5) Для реакции замещения диметиланилинов иодистым метилом в растворе нитробензола получены следующие данные:

Амин	$k \times 10^6$, л/моль·сек				
	15,0°	24,8°	40,1°	60,0°	80,1°
Диметил-*п*-анизидин	34,7	71,9	183	560	—
Диметил-*п*-толуидин	—	28,4	79,6	253	759
Диметиланилин	—	8,39	21,0	77,2	238
п-Хлордиметиланилин	0,926	2,11	5,97	25,6	—
п-Бромдиметиланилин	0,824	1,80	5,55	21,3	—

Покажите, что заместитель в основном влияет на энергию активации.

6) Используя данные табл. 7 и 8, рассчитайте отношения констант скоростей для следующих пар реакций:

а) щелочной гидролиз метил-*п*-хлорбензоата и метил-*м*-нитробензоата в 60%-ном ацетоне;

б) кислотный гидролиз этил-*п*-толуилата и этил-*м*-гидроксибензоата в 60%-ном этаноле.

7) Используя значения, представленные в табл. 9 и 10, рассчитайте отношения констант скоростей следующих реакций:

$$C_6H_5CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5CH_2 - O - SO_3H + H_2O,$$

$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CH_2 - O - SO_3H + H_2O.$$

8) Константа скорости реакции гидролиза диазоуксусного эфира

$$N_2CHCOOC_2H_5 + H_2O \rightarrow HOCH_2COOC_2H_5 + N_2$$

изменяется с концентрацией ионов водорода следующим образом:

$[H_3O^+]$, моль/л	0,00046	0,00087	0,00158	0,00323
k, л/моль·сек	0,0168	0,0320	0,0578	0,1218

Представьте эти данные графически и определите константу катализа ионами водорода k_{H^+}.

9) Ниже приводятся значения констант диссоциации кислот * и каталитических констант для реакции разложения нитроамида некоторыми основными ионами:

* Имеется ввиду константа диссоциации кислоты, сопряженной каждому основанию.

Ион	K_a	k_b
Гидроксил	$1{,}1\times10^{-16}$	1×10^{6}
Триметилацетат	$9{,}4\times10^{-6}$	0,822
Пропионат	$1{,}3\times10^{-5}$	0,649
Ацетат	$1{,}8\times10^{-5}$	0,504
Фенилацетат	$5{,}3\times10^{-5}$	0,232
Бензоат	$6{,}5\times10^{-5}$	0,189
Формиат	$2{,}1\times10^{-4}$	0,082
Монохлорацетат	$1{,}4\times10^{-3}$	0,016
о-Нитробензоат	$7{,}3\times10^{-3}$	0,0042
Дихлорацетат	$5{,}0\times10^{-2}$	0,0007

Представьте эти данные графически таким образом, чтобы показать применимость соотношения Бренстеда в этом случае, и определите константы уравнения.

10) Приготовлен раствор концентрации 0,5 *М* по уксусной кислоте и 0,3 *М* по ацетату натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты составляет $1{,}8\times10^{-5}$, а показатель степени α в уравнении Бренстеда для реакции кислотного катализа равен 0,9. Рассчитайте глубину реакции в процентах по ионам водорода, уксусной кислоте и воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daniels F., Johnston E. H., J. Am. Chem. Soc., **43**, 53 (1921); Eyring H., Daniels F., J. Am. Chem. Soc., **52**, 1473 (1930).
2. Rabinowitch E., Trans. Faraday Soc., **33**, 1225 (1937); Rabinowitch E., Wood W. C., Trans. Faraday Soc., **32**, 1381 (1936).
3. Evans M. G., Polanyi M., Trans. Faraday Soc., **32**, 1333 (1936).
4. Bell R. P., Trans. Faraday. Soc., **33**, 496 (1937); Butler J. A., V., Trans. Faraday Soc., **33**, 229, 171 (1937); Barklay I. M., Butler J. A. V., Trans. Faraday Soc., **34**, 1445 (1938).
5. Franck J., Rabinowitch E., Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934).
6. Menschutkin N., Z. physik. Chem., **6**, 41 (1890).
7. Grimm H. G., Ruf H., Wolff H., Z. physik. Chem., **B13**, 301 (1931).
8. Scatchard G., Chem. Revs., **10**, 229 (1932).
9. Moelwyn-Hughes E. A., Proc. Roy. Soc., **A155**, 308 (1936); Kinetics of Reactions in Solution, Clarendon Press, Oxford, 1947. Ch. 4.
10. Frost A. A., Pearson R. G., Kinetics and Mechanism, John Wiley, N. Y., 1961, p. 144. Chen D. T. Y., Laidler K. J., Can. J. Chem., **37**, 599 (1959).

ГЛАВА 2

Механизмы некоторых реакций в растворе

В предыдущей главе рассматривались главным образом некоторые общие черты реакций в растворах, в ней также приводились данные о специфических реакционных системах. Настоящая глава посвящается реакциям, механизмы которых исследованы детально. Ввиду небольшого объема книги будут рассмотрены только избранные реакции. Основное внимание уделяется связи между результатами кинетических исследований и действительными механизмами реакций. Будет показано, что наибольшая часть информации относительно механизмов дается кинетическими исследованиями, особенно в том случае, когда они проводятся при варьировании условий. Однако дополнительная информация, вообще говоря, должна быть получена и из других источников, так как часто на основании только кинетического изучения нельзя сделать окончательных выводов.

Вначале рассмотрим некоторые элементарные процессы в растворе, учитывая, что релаксационная техника уже известна из гл. 1 части I; некоторые общие принципы, применимые, в частности, к органическим реакциям, а затем и некоторые органические реакции. Большое внимание будет уделено взаимосвязи между различными механизмами.

Реакции передачи протона

При использовании релаксационной техники Эйген [1] измерил константы скорости большого числа реакций, в которых происходит передача протона нейтральной или заряженной молекуле. Простым примером такой реакции является

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O.$$

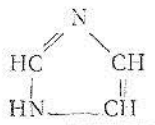
Константа скорости этой реакции при 25° равна $1{,}4 \times 10^{11}$ *л/моль·сек*. Значения констант для других реакций такого типа приведены в табл. 14. Константы скорости реакций, в которых происходит передача протона гидроксилу, даны в табл. 15.

Таблица 14

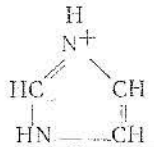
Константы скорости для реакций передачи протона с участием H_3O^+(25°)

Реакция	Константы скорости, *л/моль·сек*
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$	$1{,}4 \cdot 10^{11}$
$H_3O^+ + SH^- \rightarrow H_2O + H_2S$	$7{,}5 \cdot 10^{10}$
$H_3O^+ + F^- \rightarrow H_2O + HF$	$1 \cdot 10^{11}$
$H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2O + HSO_4^-$	$1 \cdot 10^{11}$
$H_3O^+ + HOCOO^- \rightarrow H_2O + H_2CO_3$	$4{,}7 \cdot 10^{10}$
$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightarrow H_2O + CH_3COOH$	$4{,}5 \cdot 10^{10}$
$H_3O^+ +$ имидазол[а] $\rightarrow H_2O +$ [ион имидазолиния]$^+$	$1{,}5 \cdot 10^{10}$
$H_3O^+ + (CH_3)_3N \rightarrow H_2O + (CH_3)_3N^+H$	$2{,}5 \cdot 10^{10}$

а) Имидазол



Ион имидазолиния



Все эти реакции чрезвычайно быстрые, и их скорости определяются скоростью диффузии ионов друг к другу. Отдельные различия между скоростями могут быть объяснены в рамках электростатического взаимодействия между реагирующими веществами; таким образом, скорости реакции между ионами одного и того же знака будут несколько меньше. В случае реакции

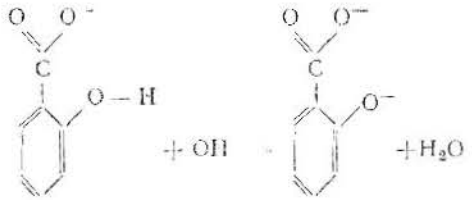


Таблица 15

Константы скорости для реакций передачи протона с участием OH^- (25°)

Реакция	Константы скорости, *л/моль·сек*
$OH^- + NH_4^+ \longrightarrow H_2O + NH_3$	$3{,}3 \cdot 10^{10}$
$OH^- + CH_3NH_3^+ \longrightarrow H_2O + CH_3NH_2$	$3{,}7 \cdot 10^{10}$
$OH^- + HOOCCH_2NH_3^+ \longrightarrow H_2O + HOOCCH_2NH_2$ . . .	$1{,}1 \cdot 10^{10}$
$OH^- + [\text{ион имидазолиния}]^+ \longrightarrow H_2O +$ имидазол . . .	$2{,}3 \cdot 10^{10}$
$OH^- + HOCOO^- \longrightarrow H_2O + CO_3^{2-}$	$7 \cdot 10^9$

константа скорости реакции много меньше, приблизительно 10^7 *л/моль·сек*. Это различие приписывается влиянию водородной связи между гидроксильной группой и карбонильным атомом кислорода.

Подобным образом было показано, что реакции передачи протона между кислотами и основаниями, включая также взаимодействие между идентичными частицами (такими, как кислоты и их анионы), являются очень быстрыми процессами. Их скорости либо равны друг другу, либо определяются скоростями диффузии ионов. Процессы этого типа называют *реакциями, контролируемыми диффузией*.

Интересный и важный результат был получен при рассмотрении реакций с участием имидазола (см. табл. 14 и 15). Оказалось, что реакции, в которых имидазол акцептирует протон, так же, как реакции, в которых ион имидазолиния отдает протон акцептору, являются очень быстрыми. Этот результат не оставляет сомнений относительно роли

имидазольных групп в ферментативном гидролизе, который происходит много быстрее, чем гидролиз, осуществляемый кислотами и основаниями. Этот вопрос будет рассмотрен позднее.

Реакции передачи электрона [2]

Общий смысл реакции окисления состоит в том, что при этом происходит отдача электрона от окисляемого вещества; это ясно видно из реакции окисления двухвалентного железа до трехвалентного

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e.$$

Реакция дегидрирования может быть записана следующим образом:

$$MH_2 \rightarrow M + 2H^+ + 2e.$$

И, наоборот, восстановление включает присоединение электрона. Были изучены кинетика и механизм многих окислительно-восстановительных реакций; одной из стадий таких реакций часто является передача электрона. Примером процесса передачи электрона служит реакция:

$$Fe^{3+} + Cr^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cr^{3+}.$$

Важным вопросом, возникающим в связи с такой реакцией, является вопрос о том, происходит ли эта передача электрона непосредственно или электрон, утраченный ионом Cr^{2+}, улавливается затем ионом Fe^{3+}.

Предложены два различных типа активированных комплексов для таких реакций. Одни из них представляют собой *мостиковые* активированные комплексы; в этих комплексах два иона связаны общей молекулой растворителя, которая, можно сказать, координируется с обоими реагирующими ионами. Такой комплекс для железо-хромовой системы может быть представлен следующим образом:

$$Fe^{3+} \ldots H_2O \ldots Cr^{2+}.$$

В ней может происходить частичная передача электрона. Вторым типом активированного комплекса является так называемый *внешний сферический* комплекс, в котором невозможно проследить координацию сфер ионов; в этом

случае при передаче электрона не происходит изменения в числе и природе групп, соединенных с каждым ионом. Возможно также, что электрон вначале передается растворителю, а затем — от растворителя к иону; последнее может происходить в жидком аммиаке, но не в воде.

Проведено теоретическое рассмотрение большого числа реакций передачи электрона [3]. Эта проблема — одна из самых трудных, и до сих пор не получена полностью удовлетворительная количественная её обработка. Достаточно упомянуть о некоторых факторах, оказывающих существенное влияние на скорости передачи электрона. К этим факторам относятся:

1) *Размеры ионов*. Чем меньше радиусы реагирующих ионов, тем ближе находятся их центры во время реакции и поэтому тем больше будет кулоновское отталкивание в активированном состоянии.

2) *Присутствие и природа других ионов*. Взаимодействие между реагирующими ионами может уменьшаться при введении между ними иона противоположного заряда; это явление уже известно как образование мостикового комплекса.

3) *Необходимость растворителя для создания окружения*.

Некоторые ограничения для процессов передачи электрона намечаются принципом Франка — Кондона; можно допустить, что в процессе передачи электрона ядра остаются неизменными, поэтому электронные состояния двух реагирующих ионов до того, как произойдет передача, должны быть равными. Этот процесс выравнивания иногда требует значительной энергии, что создает барьер для реакции, которая может быть совсем медленной. Оказывается, что реакции осуществляются главным образом в результате проникновения сквозь барьер, а не в результате его преодоления; последнее происходит очень медленно. Когда образуются внешние сферические комплексы, в которых происходит взаимодействие с растворителем в первой координационной сфере ионов, перегруппировка, ведущая к уравниванию электронных состояний, требует небольшой энергии, а потому здесь этот фактор окажет значительно меньшее влияние, чем в случае мостикового комплекса.

Рассмотрим некоторые реакции, в которых образуются мостиковые активированные комплексы. Так как обнаружено, что передача электрона между ионами двухвалентного и трехвалентного железа ускоряется серной кислотой, то предполагается, что ион HSO_4^- связывается с ионом двухвалентного железа.

$$[(H_2O)_5\,Fe^{II}\,OSO_3H]^+,$$

а ион SO_4^{2-} — с ионом трехвалентного железа

$$[(H_2O)_5\,Fe^{III}\,OSO_3]^+.$$

Предполагается, что, когда эти ионы образуют активированный комплекс, протон образует мостик между двумя ионами; передача этого протона эквивалентна передаче электрона в том же направлении.

$$[(H_2O)_5\,Fe^{II}\,OSO_3\,H]^+ + [(H_2O)_5\,Fe^{III}\,OSO_3]^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow [(H_2O)_5\,Fe^{II}\,OSO_3\ldots H\ldots O_3SOFe^{III}\,(H_2O)_5]^{5+} \rightarrow$$

(активированный комплекс)

$$\rightarrow [(H_2O)_5\,Fe^{III}\,OSO_3]^+ + [(H_2O)_5\,Fe^{II}\,OSO_3H]^+.$$

Однако это не является решающим доказательством для такого механизма.

Доказательства того, что действительно образуется мостиковый комплекс, были получены для реакции выделения аммиака в кислом растворе иона $[(NH_3)_5Co^{III}\,Cl]^{2+}$:

$$[(NH_3)_5CO^{III}Cl]^{2+} + Cr^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Cr^{III}\,Cl^{2+} + 5NH_3.$$

Можно показать, что $CrCl^{2+}$ не может образоваться по реакции между Cr^{3+} и Cl^-, так как при введении в раствор радиоактивного Cl^- радиоактивность в $CrCl^{2+}$ не обнаруживается. Сам окислитель $[(NH_3)_5\,CoCl]^{2+}$ обменивается только с большим трудом. Из этих фактов следует, что в активированном комплексе должна существовать связь Co — Cl; это означает, что данный комплекс принадлежит к мостиковому типу.

Аналогичным образом было показано, что передача электрона с помощью мостика происходит при наличии таких лигандов, как галоиды, CNS^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, и вода. В табл. 16 приведены константы скорости реакций некоторых комплексов Cr^{III} с Cr^{II}. То обстоятельство, что скорости

Таблица 16

Константы скорости реакций между Cr^{2+} и некоторыми комплексами Cr^{III}

Комплекс	Температура, °С	Константа скорости, *л/моль·сек*
CrF^{2+}	27	$2{,}6\cdot10^{-2}$
$CrCl^{2+}$	0	9
$CrBr^{2+}$	0	60
$[(NH_3)_5CrF]^{2+}$	25	$2{,}7\cdot10^{-4}$
$[(NH_3)_5CrCl]^{2+}$	25	$5{,}1\ 10^{-2}$
$[(NH_3)_5CrBr]^{2+}$	25	$3{,}2\cdot10^{-1}$
$[(NH_3)_5CrI]^{2+}$	25	5,5

увеличиваются в ряду $F < Cl < Br < I$, подтверждает точку зрения относительно того, что передача электрона происходит скорее через мостиковый комплекс, чем непосредственно между атомами металла.

Примерами реакций, идущих через внешние сферические комплексы, являются

$$MnO_4^{2-} + MnO_4^{-} \longrightarrow MnO_4^{-} + MnO_4^{2-}$$

и

$$Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_6^{3-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + Fe(CH)_6^{4-}.$$

Скорости реакций этого типа измерены с использованием изотопов или техники ЯМР, а также метода электронного парамагнитного резонанса. Найдено, что первая реакция ускоряется ионами цезия, и предполагается образование мостикового активированного комплекса, который может быть изображен так:

$$[MnO_4 \ldots Cs \ldots MnO_4]^{2-}.$$

Влияние положительного иона цезия состоит в уменьшении кулоновского отталкивания. Константа скорости для реакции $MnO_4^{2-} + MnO_4^{-}$ в отсутствие Cs^+ равна $4\cdot10^4$ *л/моль·сек*, что много больше, чем для реакции, идущей через образование мостикового активированного комплекса; последнее согласуется с тем фактом, что необходимость в окружении растворителем для внешних сферических комплексов значительно меньше.

Реакции замещения в органической химии [4]

Реакции замещения могут быть представлены схематически следующим образом:

$$X + Y{-}Z \rightarrow X{-}Y + Z.$$

В растворе такие реакции протекают обычно по гетеролитическому механизму, т. е. разрыв связи приводит не к образованию свободных радикалов, а к образованию заряженных частиц. Предполагается, что X — отрицательный ион или отрицательный конец диполя. Тогда атака X на молекулу Y — Z приведет к сдвигу электронной плотности от Y к Z, и в то же время электронная плотность сместится от X к Y. Итак, если X — нейтральная молекула, то активированный комплекс можно представить в виде

$$X^{\delta+} \ldots Y \ldots Z^{\delta-}.$$

В том случае, если X — отрицательный ион, комплекс будет выглядеть таким образом:

$$X^{\delta-} \ldots Y \ldots Z^{\delta-}.$$

В обоих случаях остаточный заряд на Y будет мал и может быть либо положительным, либо отрицательным, а продуктами реакции будут отрицательный ион Z^- и вещество X — Y. Простой пример такого замещения представляет гидролиз хлористых алкилов ионом гидроксила:

$$OH^- + RCl \longrightarrow ROH + Cl^-.$$

Реакции этого типа называются реакциями *нуклеофильного замещения*, так как замещающая частица, в данном случае OH^-, атакует положительный центр, к которому она может нагнетать электроны. *Электрофильный* агент в свою очередь атакует отрицательный центр, оттягивая от него электроны. Существуют два кинетически различных пути, по которым происходят реакции нуклеофильного замещения; они обозначаются как S_N1- и S_N2-механизмы. Механизм S_N1 (замещение нуклеофильное, мономолекулярное) включает начальную медленную ионизацию моле-

кулы Y — Z:

$$YZ \xrightarrow{\text{медленно}} Y^+ + Z^-,$$

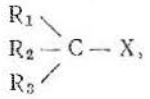
сопровождающуюся быстрой реакцией положительного иона Y^+ с нуклеофильным реагентом:

$$Y^+ + X^- \xrightarrow{\text{быстро}} Y - X.$$

В этом механизме первый медленный процесс является стадией, определяющей скорость всей реакции; поэтому скорость пропорциональна только концентрации YZ, но не X, и реакция является реакцией первого порядка. Начальная ионизация обычно рассматривается как мономолекулярная реакция, хотя известно, что молекулы растворителя могут принимать в ней участие.

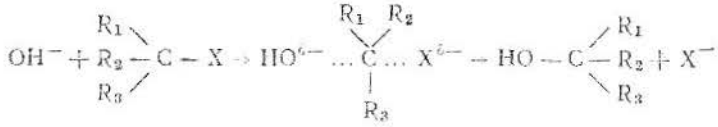
При механизме S_N2 реакция протекает в одну стадию и включает атаку реагентом X вещества Y — Z. В этом случае реакция имеет второй порядок, и ее скорость пропорциональна концентрациям обоих компонентов. Механизм S_N1 может рассматриваться как предельный случай механизма S_N2; в общем случае S_N2-механизма нуклеофильный реагент участвует в ионизации связи Y — Z, в то время как в предельном случае такого участия нет. Когда нуклеофильным реагентом является сам растворитель, то оба механизма кинетически неразличимы, так как порядок реакции один и тот же в обоих случаях.

Тем не менее существует важное стереохимическое различие между продуктами реакции в этих двух случаях. Рассмотрим, например, гидролиз галоидного алкила



в котором галоид X и три различные группы связаны с атомом углерода. Если реакция проходит по механизму S_N1, то образуется ион $CR_1R_2R_3^+$, который имеет тенденцию принимать плоскую конфигурацию. Во время реакции этого иона с молекулой воды или ионом гидроксила атака с каждой стороны равновероятна, поэтому образующийся спирт $R_1R_2R_3COH$ является рацемической смесью. Рацемизация может быть не совсем полной, так как окружение иона может быть не одинаковым с обеих сторон; ион галоида, например, может удерживаться силами электростатического притяжения с лицевой стороны. Вследствие этого в реакции может преимущественно образоваться один из стереоизомеров.

Напротив, при взаимодействии по механизму S_N2 атака нуклеофильным агентом на тетраэдрический атом углерода происходит со стороны, противоположной атому галоида, в результате чего наблюдается инверсия стереохимической конфигурации. Такая инверсия часто называется *вальденовским обращением* и может быть схематически представлена следующим образом:



Как видно, одних только кинетических данных недостаточно для того, чтобы провести различие между двумя механизмами, так как в реакции может принимать участие растворитель. Для заключения о механизме реакции должны быть проведены следующие дополнительные исследования:

1) стереохимическое изучение, при котором, как было описано, должна быть определена степень инверсии или рацемизации. Такое исследование, конечно, может быть применено только к тем реагентам, которые существуют в оптически активной форме;

2) изучение влияния заместителей, которое будет рассмотрено в следующем разделе;

3) изучение влияния замены растворителя. Ионизирующие растворители, например, способствуют протеканию реакции по механизму S_N1 и оказывают меньшее влияние на механизм S_N2;

4) изучение скорости обмена и сопоставление его со скоростью реакции; исследование должно проводиться с использованием радиоактивных изотопов. Пример употребления этого метода будет рассмотрен на стр. 315.

Вообще надежный выбор между этими двумя механизмами можно сделать только в том случае, если применить все эти операции к изучаемой реакции.

Влияние заместителей

Рассмотрим теперь влияние заместителей на реакции нуклеофильного замещения. Если эти реакции осуществляются по механизму S_N1, то самой медленной стадией, контролирующей скорость реакции, будет

$$Y - Z \rightarrow Y^+ + Z^-.$$

Замещение под действием любого нуклеофильного реагента поэтому происходит с одинаковыми скоростями реакции. Эффект заместителя в молекуле Y — Z определяется его влиянием на легкость ионизации. Метильная группа обладает положительным электронодонорным характером, поэтому введение метильной группы в Y благоприятствует ионизации и увеличивает скорость реакции. В соответствии с этими представлениями, *трет*-бутилхлорид $(CH_3)_3CCl$ гидролизуется водой быстрее, чем изопропилхлорид $(CH_3)_2CHCl$; этот результат подтверждает предположение о том, что такие реакции протекают по механизму S_N1.

Ситуация является более сложной, если реакция нуклеофильного замещения

$$X + Y - Z \rightarrow X - Y + Z$$

осуществляется по механизму S_N2. Замещение в X, в общем, согласуется с тем действием, которое оно оказывает на нуклеофильность X. Например, введение метильной группы в пиридин увеличивает легкость, с которой атом азота отдает электроны, и поэтому повышает скорость нуклеофильного замещения. Влияние заместителя в молекуле Y — Z носит двойственный характер: заместитель влияет и на легкость ионизации связи Y — Z и на взаимодействие между X и Y. Предполагается, например, что эффект заместителя приводит к увеличению положительного заряда на Y и отрицательного заряда на Z следующим образом:

$$X + Y^{\delta+} - Z^{\delta-} \longrightarrow X - Y + Z,$$

где $\delta+$ и $\delta-$ представляют собой изменения эффективных зарядов. Эти изменения приводят к увеличению притяжения между Y и Z и к уменьшению отталкивания между X (который имеет эффективный отрицательный заряд) и Y. Первым следствием этого является увеличение притяжения между Y и Z, что приводит к повышению энергии активации и к уменьшению скорости реакции; с другой стороны, увеличение притяжения между X и Y приводит к уменьшению энергии и увеличению скорости. Эти два эффекта поэтому действуют в противоположных направлениях. В большинстве изученных S_N2 реакций влияние заместителей в YZ определяется действием второго эффекта; другими словами, наиболее важным является взаимодействие между реагирующими молекулами. Таким образом, влияние заместителя в каждом случае противоположно тому, что наблюдается при механизме S_N1, и это различие во влиянии заместителей иногда используется для выбора между этими механизмами. Возможны, однако, реакции S_N2, в которых влияние заместителей приближается к их влиянию на реакции S_N1; это обнаруживается в тех случаях, когда связь Y — Z сама по себе значительно ионизирована в переходном состоянии.

Примером реакции, в которой электронное влияние заместителей при взаимодействии между X и Y — Z чрезвычайно важно, является реакция между диметиланилином и иодистым метилом с образованием четвертичной аммониевой соли:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_3^+ I^-.$$

Некоторые кинетические результаты, показывающие влияние замены заместителей в этой реакции в растворе нитробензола, приведены в табл. 17. В этой таблице заместители расположены в порядке уменьшения их основности, т. е. в том порядке, в котором уменьшается их способность к увеличению отрицательного эффективного заряда на атоме азота. Так как атом азота становится все менее и менее способным к отдаче электронов, происходит увеличение энергии активации реакции, и константа скорости падает. Другой тип реакции, в которой наиболее важным является электростатическое взаимодействие между реагирующими молекулами, представляют обычные реакции замещения бензола (стр. 331). В реакциях этого типа влияние заместителей обусловливается их действием на электростатическое взаимодействие между реагентом и ароматическим кольцом,

Таблица 17

Кинетические данные для реакции иодистого метила с замещенными диметиланилинами в растворе нитробензола

Заместитель	Константа скорости при 60°, *л/моль·сек*	Энергия активации, *ккал/моль*
п-OCH_3	$5{,}60\cdot10^{-3}$	11,7
п-CH_3	$2{,}53\cdot10^{-3}$	12,3
(H)	$7{,}72\cdot10^{-4}$	12,8
п-Br	$2{,}55\cdot10^{-4}$	13,7
п-Cl	$2{,}13\cdot10^{-4}$	13,9

а легкость разрыва связи углерод — водород менее существенна.

Другой пример — катализируемый кислотами и основаниями гидролиз эфиров — рассматривается позднее.

Гидролиз галоидных алкилов

Гидролиз галоидных алкилов RX представляет собой простейший тип органических реакций замещения. Гидролиз может происходить под действием молекулы воды или иона гидроксила, которые являются нуклеофильными реагентами; поэтому возможны оба типа реакций: S_N1 и S_N2.

Реакция типа S_N1 осуществляется по следующему механизму:

$$R-X \xrightarrow{\text{медленно}} R^+ + X^-$$

$$R^+ + OH^- \xrightarrow{\text{быстро}} ROH$$

или

$$R^+ + H_2O \xrightarrow{\text{быстро}} ROH + H^+.$$

Ион R^+, образующийся в стадии ионизации, называется карбониевым ионом. Скорость такой реакции увеличивается при введении электронодонорных (+I) заместителей, способствующих ионизации, таких, как CH_3-группа. Она также не зависит от того, под действием какого агента—OH^-

или H_2O — происходит следующая стадия реакции, и будет одной и той же для других реагентов, таких, как Cl^-.

С другой стороны, если реакция протекает по механизму S_N2, то скорость определяется той легкостью, с которой

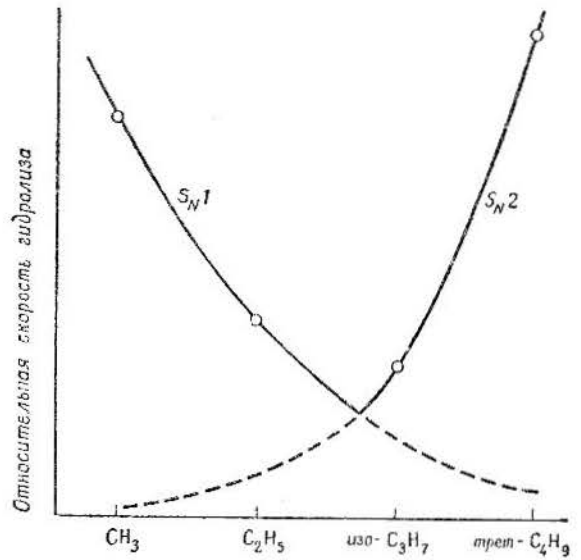
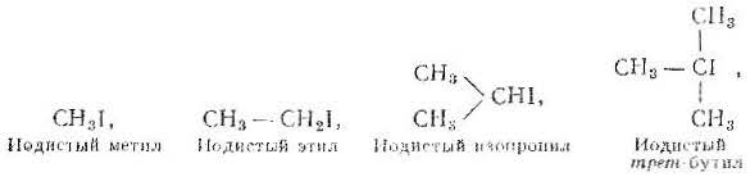


Рис. 16. Скорости гидролиза метил-, этил-, изопропил- и *трет*-бутилиодидов.

Линии показывают зависимости, ожидаемые в случае механизмов S_N1 и S_N2.

RX может акцептировать электроны от нуклеофильного реагента; скорость поэтому будет увеличиваться с нуклеофильностью этого агента и уменьшаться при введении в радикал R электронодонорного заместителя. Изменяя характер вводимого заместителя в одной серии реакций, можно изменить механизм реакции. Интересный случай такого рода был впервые обнаружен Гливом, Хьюзом и Ингольдом [5] на примере гидролиза простых иодистых алкилов. На рис. 16 показано изменение скоростей реакций для серии



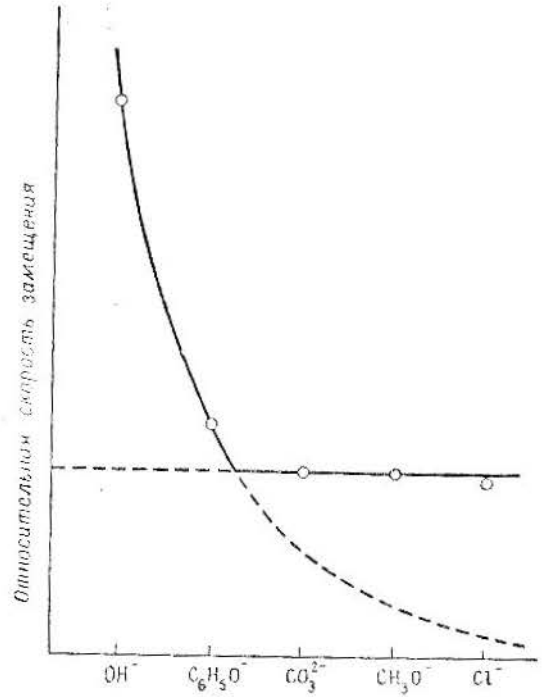


Рис 17. Скорости замещения ионов галоида в галоидных алкилах.

Кривые показывают изменение скоростей в зависимости от нуклеофильности атакующего иона.

в которой к атому углерода последовательно добавляются метильные группы. Добавление метильных групп уменьшает скорость S_N2-реакций и увеличивает скорость S_N1-реакций; понятно, что реакция будет происходить главным образом по тому механизму, при котором она будет иметь

большую скорость. Поэтому получается, что реакция в основном идет по механизму S_N2 для иодистых метила и этила и по механизму S_N1 для иодистых изопропила и *трет*-бутила. По мере введения метильных групп механизм S_N1 становится более существенным, чем S_N2. Если менять нуклеофильный реагент в сторону уменьшения его нуклеофильности, то, как показано на рис. 17, механизм S_N2 становится менее существенным и в конце концов переходит в механизм S_N1, где нуклеофильность реагента настолько ослаблена, что он уже не может оказать влияние на реакцию.

Винил- и арилгалогениды гидролизуются с большим трудом. Причина этого заключается в резонансе типа

$$-C=C-X \longleftrightarrow -C^- - C=X^+,$$

который препятствует ионизации иона галоида, что затрудняет осуществление обоих механизмов — и S_N1 и S_N2.

Гидролиз эфиров

Гидролиз сложных эфиров катализируется большим числом агентов, таких, как кислоты, основания, энзимы. Кислотный и основной катализ в водных растворах, осуществляемый ионами H_3O^+ и OH^-, — большой специальный

Таблица 18

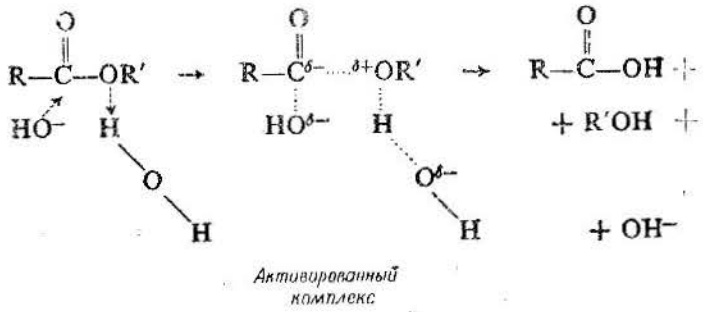
Сравнение констант реакции второго порядка для гидролиза эфиров

Эфир	Катализатор	Температура, °C	Константа скорости, *л/моль·сек*	Энергия активации *ккал/моль*
Этилбензоат	H_3O^+	100	$9{,}0\cdot10^{-5}$	19,6
Этилбензоат	OH^-	25,0	$5{,}5\cdot10^{-4}$	17,7
Этиловый эфир бензоил-*L*-тирозина	Химотрипсин	25,0	$2{,}0\cdot10^{4}$	0,8
Метиловый эфир гидрокоричной кислоты	Химотрипсин	25,0	6,7	9,6

класс реакций. Молекулы энзимов — гораздо более эффективные катализаторы, чем H_3O^+ и OH^-; сравнительные данные приведены в табл. 18. Предположительное объяснение этому будет дано позднее.

Катализ кислотами и основаниями

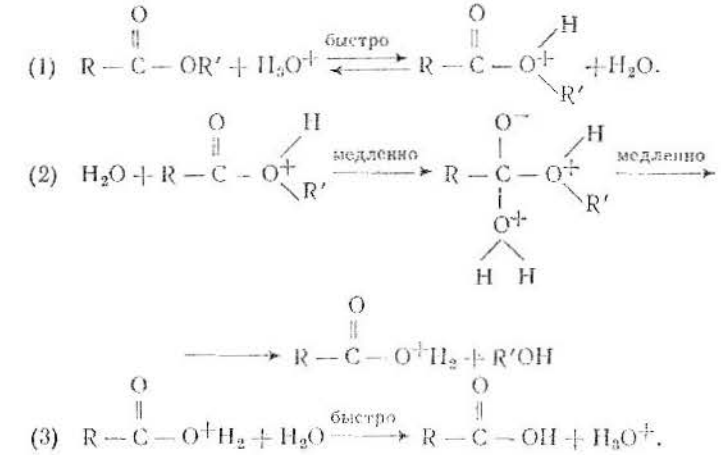
Существует большое число примеров кислотного и основного катализа реакции гидролиза эфиров в водных растворах, при которых осуществляется нуклеофильная атака на карбонильный углерод и электрофильная атака на атом кислорода спиртовой группы. В случае щелочного гидролиза нуклеофильная атака производится гидроксильным ионом, а электрофильная атака (представляющая в действительности перенос протона) — молекулой воды; поэтому механизм реакции может быть записан следующим образом:



Как показано, в активированном комплексе существуют определенные эффективные заряды на различных атомах. До возникновения активированного комплекса не исключена возможность образования более устойчивого промежуточного соединения, которое имеет приблизительно ту же конфигурацию, что и изображенный выше активированный комплекс.

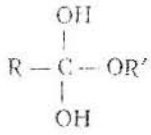
При кислотном гидролизе происходит передача протона от иона H_3O^+ к спиртовому атому кислорода и нуклеофильная атака молекулы воды на карбонильный атом углерода.

Процесс часто записывается постадийно следующим образом:



Однако нужно иметь в виду, что не существует четкого разделения между этими стадиями. Доказательством существования предравновесной стадии (1) является тот факт, что реакция в D_2O осуществляется много быстрее, чем в обычной воде. Как уже упоминалось в конце гл. 2 части I, это объясняется тем, что равновесие (1) в тяжелой воде заметно сдвинуто вправо.

Важный результат для кислотного и основного гидролиза был получен Бендером [6]. Исследовав гидролиз нескольких эфиров, меченных O^{18} по карбонильной группе, он нашел, что обмен кислорода происходит быстрее, чем реакция гидролиза. Это означает, что до образования активированного комплекса получается некое вещество, которое может превращаться в свободный эфир с обменом карбонильного атома кислорода. Этим промежуточным соединением может быть гидрат эфира



или комплекс, приведенный выше в реакции (2).

Подтверждение того, что и в кислотном и в щелочном гидролизе существует нуклеофильная атака на карбонильный атом кислорода и передача протона к спиртовому атому кислорода, получено при изучении влияния различных заместителей. В обоих случаях, как показано в табл. 19

Таблица 19

Эффект заместителя при гидролизе эфиров.

Растворитель: ацетон—вода (40% воды по объему)

Эфир	Константа скорости, *л/моль·сек*	Предэкспоненциальный множитель, *л/моль·сек*	Энергия активации, *ккал/моль*
Кислотный гидролиз [7] *при* 100°			
Этилбензоат	$9{,}33\cdot10^{-5}$	$6{,}9\cdot10^{7}$	20,3
Этил-*п*-нитробензоат	$1{,}15\cdot10^{-4}$	$3{,}7\cdot10^{7}$	19,7
Этиловый эфир *п*-толуиловой кислоты	$8{,}13\cdot10^{-5}$	$7{,}6\cdot10^{7}$	20,4
Щелочной гидролиз [8] *при* 25°			
Этилбензоат	$2{,}87\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{8}$	14,6
Этил-*п*-нитробензоат	$2{,}44\cdot10^{-1}$	$3{,}6\cdot10^{8}$	12,4
Этиловый эфир *п*-толуиловой кислоты	$1{,}16\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{8}$	15,2

электроноакцепторные заместители (такие, как NO_2) в кислотной (т. е. в R) группе эфира уменьшают энергию активации и увеличивают скорость процесса, т. е. такой заместитель облегчает атаку нуклеофильного агента на карбонильный атом углерода; этот эффект является доминирующим в обоих случаях. При кислотном гидролизе эта атака осуществляется молекулой воды (см. выше, реакция (2)), в то время как при щелочном гидролизе нуклеофильная атака осуществляется заряженным ионом гидроксила. Поэтому можно ожидать, что влияние заместителей будет сильнее в случае щелочного гидролиза, что и согласуется с экспериментом. Более того, при основном

гидролизе скорости реакций значительно выше, а энергии активации меньше на 5—7 *ккал/моль*. Это объясняется тем фактом, что нуклеофильная атака под действием отрицательно заряженного иона происходит значительно легче.

Энтропии активации для гидролиза эфиров всегда отрицательны и их значения колеблются от —20 до —30 *ккал/град·моль*. Полностью удовлетворительного количественного объяснения столь низким значениям энтропии не существует, однако несомненно, что важным эффектом является частичное связывание молекул воды в переходном состоянии, что вызывается высоким диполярным характером активированного комплекса. В случае кислотного гидролиза, идущего по вышеприведенному механизму, общее изменение энтропии равно сумме изменения энтропии ΔS_1 в предравновесной стадии (1) и энтропии активации $\Delta S_2^{\neq}$ медленного процесса (2). Изменения энтропии в процессе (1), вероятно, очень малы, но $\Delta S_2^{\neq}$ должно принимать сильно отрицательные значения, вызванные распределением зарядов в переходном состоянии. Следствием этого распределения является сильная координация с молекулами воды.

Механизмы, указанные выше, особенно общий механизм, хотя и применимы к большинству эфиров, однако не охватывают всех возможных механизмов гидролиза эфиров. Действительно, Дэй и Ингольд [9] перечислили шесть возможных механизмов, причем некоторые из них подтверждены экспериментально, а два возможных механизма пока не обнаружены. Они предложили следующую систему обозначения для этих механизмов:

A Кислотный гидролиз	B Основной гидролиз
1 мономолекулярная реакция	2 бимолекулярная реакция
′ ацил-кислородный разрыв	″ алкил-кислородный разрыв

Из них возможны восемь комбинаций, приводящих к механизмам (показанным на стр. 319—320), в которых выделены медленные стадии.

Из этих механизмов два — A′2 и B′2 — обсуждались выше; они применимы ко многим эфирам при обычных

Таблица 20

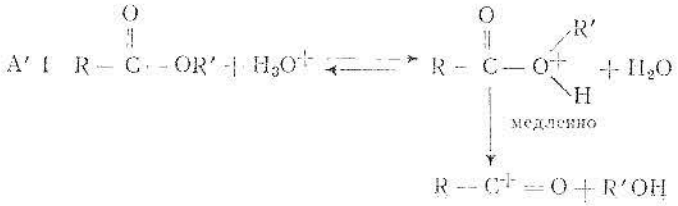
Восемь механизмов для гидролиза эфиров

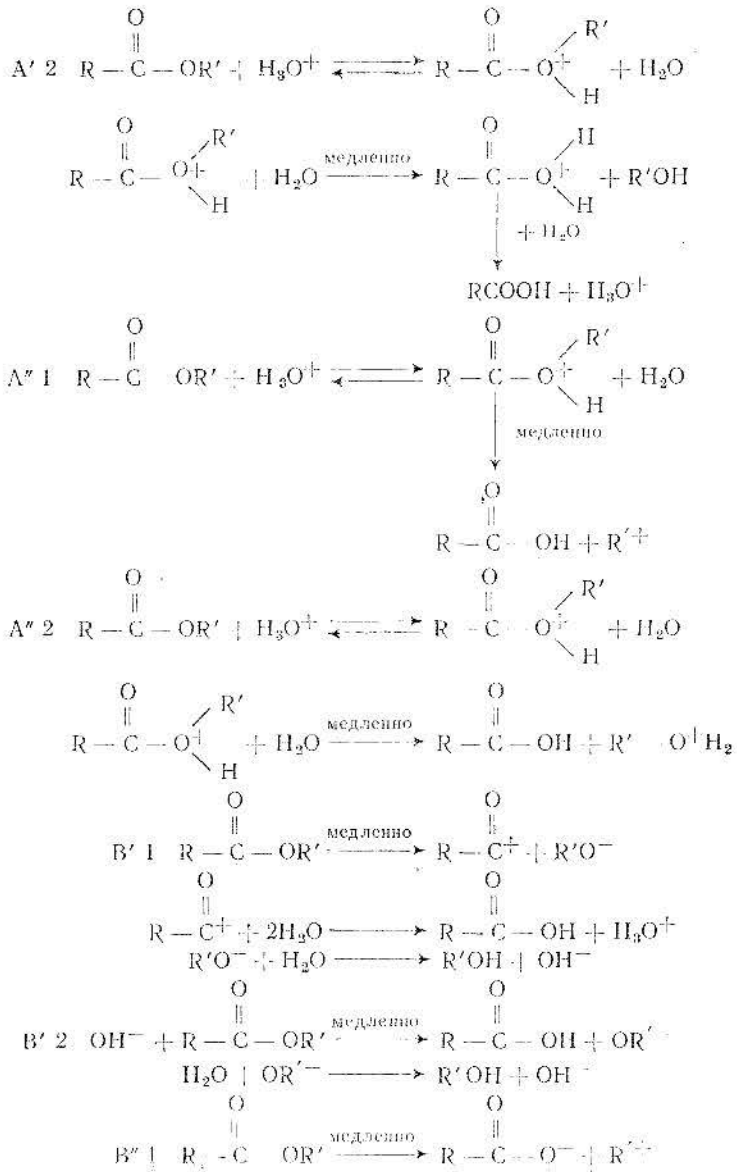
(По Дэю и Ингольду)

Механизм	Конфигурация R′	Эффект заместителя	Стерические препятствия[a)]
A′1	Сохранение	0 +	Нет
A′2	»	0 0	Да
A″1	Рацемизация	+ 0	Нет
A″2	Обращение	+ 0	Да
B′1	Сохранение	0 —	Нет
B′2	»	— —	Да
B″1	Рацемизация	+ —	Нет
B″2	Обращение	0 —	Да

[a)] Выводы о стерическом влиянии необходимо делать с большой осторожностью, так как эти эффекты иногда маскируются индуктивными и резонансными эффектами. Более того, стерические препятствия могут приводить к изменению механизма.

условиях. Механизмы B′1 и A″2 до сих пор не наблюдались. Некоторые характеристики этих восьми механизмов даны в табл. 20, где указаны порядки реакций, а для реакций с участием асимметричной алкильной группы R′ приведен также и стереохимический результат реакции, т. е. показано, идет ли реакция с сохранением, обращением конфигурации или рацемизацией. В табл. 20 также указано, будет ли увеличивать (+) или уменьшать (—) скорость реакции электроноотталкивающая группа в R и R′ и оказывают ли стерическое препятствие для реакции объемные заместители R и R′.





$$R'^{+} + 2H_2O \longrightarrow R'OH + H_3O^+$$

$$B''2 \quad R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' + H_2O \xrightarrow{\text{медленно}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + R'OH_2^+$$

$$R'OH_2^+ + H_2O \longrightarrow R'OH + H_3O^+$$

Действительное отнесение механизма не может быть сделано столь точно, так как эффекты проявляются не так четко, как это следует из табл. 20.

Детальное обсуждение выходит за рамки этой книги, но один пример, кислотный гидролиз метилацетата, будет рассмотрен подробнее. Поскольку это кислотный гидролиз, возможны механизмы A′1, A′2, A″1 или A″2. Две последние возможности, включающие расщепление алкил-кислородной связи, для реакций этого типа исключаются, так как показано*, что кислотный гидролиз сложных эфиров в воде, содержащей избыток O^{18}, приводит к следующему распределению O^{18}:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{18}H \quad \text{и} \quad R'-OH.$$

Меченый атом находится в кислоте и не обнаруживается в спирте, следовательно, рвется связь между карбонильным атомом углерода и спиртовым атомом кислорода.

Остается сделать выбор между механизмами A′1 и A′2. Оба эти механизма имеют одинаковую предравновесную стадию, в которой происходит передача протона; различия между ними состоят в том, что в случае механизма A′1 вторая стадия мономолекулярна

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{+}\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}^{+} + CH_3OH,$$

в то время как при механизме A′2 в ней принимает участие молекула воды:

* Исследования такого рода проведены для большого числа эфиров в условиях обоих типов (кислотного и щелочного) гидролиза; например, в работе [10] приведены результаты по кислотному гидролизу метилового эфира янтарной кислоты.

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{+}\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{+}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + CH_3OH$$

$$\downarrow -H_2O$$

$$CH_3COOH + H_3O^+$$

В первом случае активированный комплекс отличается от начального состояния главным образом удлинением углерод-кислородной связи; он будет иметь немного бо́льшую энтропию и объем, чем исходное состояние. С другой стороны, в случае механизма A′2 происходит соединение с молекулой воды, что приводит к уменьшению энтропии и объема активации. Кроме того, здесь может произойти увеличение полярного характера активированного комплекса, что приведет к дальнейшему уменьшению энтропии и объема активации. Следующие доказательства позволяют сделать выбор между механизмами A′1 и A′2 и отнести кислотный гидролиз метилацетата и подобных ему эфиров к механизму A′2.

1. Скорость уменьшается введением объемных заместителей вблизи реакционного центра [11]; этот эффект добавляется к нормальным индуктивному и резонансному эффектам заместителей.

2. Реакция сильно ускоряется с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя [12]. Это означает, что переходное состояние является полярным, что и следует ожидать при механизме A′2.

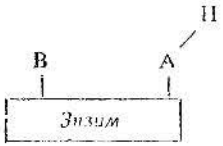
3. Энтропия активации [13] равна —21,2 *кал/град·моль*. Это значение представляет собой сумму энтропии ΔS для начальной стадии передачи протона и энтропии активации $\Delta S_2^{\neq}$ медленной стадии. Значения ΔS малы и слабо положительны, поэтому значение $\Delta S_2^{\neq}$ должно быть сильно отрицательным. Как показано выше, этот результат согласуется только с механизмом A′2.

4. Объем активации, рассчитанный из эффекта гидростатического давления на скорость реакции [14], равен —8,3 *см*^{3}*/моль*. Вэлей [15], обсуждавший этот результат в деталях, показал, что он согласуется с механизмом A′2, но не с механизмом A′1.

Ожидаемые изменения объема в предравновесной стадии должны быть малы, поэтому медленная стадия, вероятно, имеет отрицательный объем активации, что также согласуется с механизмом $A'2$. Вэлси указывает на тот факт, что в целом объем активации — более надежный критерий для заключения о механизме реакции, чем энтропии активации.

Катализ энзимами

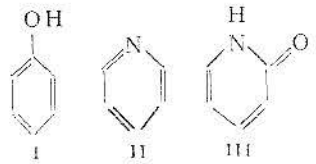
Значительное число кинетических работ сделано на примере реакций гидролиза эфиров, катализируемых энзимами; однако некоторые детали тем не менее остаются непонятными. Как упоминалось в предыдущей главе, кривая зависимости скоростей ферментативных реакций от значений pH часто проходит через максимум; это приписывается тому факту, что активный центр фермента содержит и кислотный (— A — H) и основной * (— B) остатки; поэтому энзим может быть схематически представлен следующей моделью:



На основании того, что в некоторых механизмах кислотного и основного катализа существует нуклеофильная атака на карбонильный атом углерода и передача протона к спиртовому атому кислорода, естественно предположить, что в энзиматическом катализе существует одновременная нуклеофильная атака основной группой B и передача протона кислотной группой — A — H. Такой «пуш-пульный» механизм должен приводить к очень эффективному типу катализа, и этим можно объяснить высокую эффективность ферментов.

* Для различных гидролитических энзимов, включая химотрипсин и холинэстеразу, строго доказано, что основная группа является имидазольным атомом азота. Высокая эффективность этих энзимов может быть объяснена тем, что эта группа акцептирует и передает протоны с очень высокими скоростями.

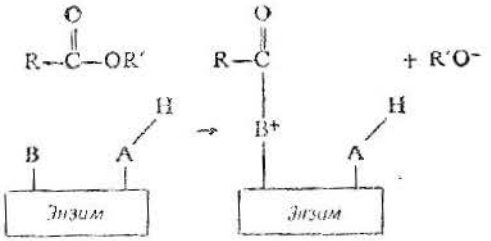
Подтверждением этого объяснения служит работа Свэна и Брауна [16], которые обнаружили, что некоторые простые катализаторы, содержащие кислотную и основную группы, являются очень эффективными в реакции гидролиза эфиров. Свэн и Браун исследовали, например, эффективность 2-оксипиридина как катализатора в реакциях мутаротации. Эти реакции катализируются и кислотами и основаниями; было изучено действие слабой кислоты — фенола (I) и слабого основания — пиридина (II), а также 2-оксипиридина, который существует главным образом в форме (III).



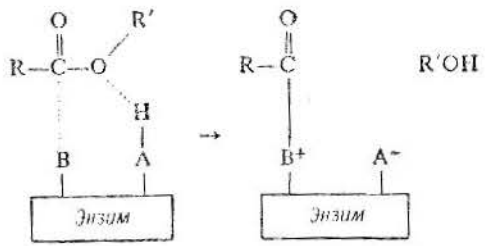
I II III

Последнее соединение является более слабой кислотой, чем фенол, и более слабым основанием, чем пиридин, следовательно, если его каталитическое действие осуществляется тем же способом, что и у фенола и пиридина, то оно должно быть менее эффективным катализатором, чем каждый из них. Однако было найдено, что 2-оксипиридин является значительно лучшим катализатором, чем фенол или пиридин. Совершенно ясно, что 2-оксипиридин действует не только как простой кислотный или основной катализатор. Единственным разумным объяснением этому является предположение, что он действует как «бифункциональный» катализатор, т. е. его кислотная и основная группы действуют одновременно по «пуш-пульному» механизму.

Такое объяснение ферментативного катализа, вероятно, правильно, но должны быть сделаны следующие дополнения. Для различных эфиров и энзимов показано, что кроме обычного комплекса Михаэлиса образуется второе промежуточное соединение, которое представляет собой ацилированный фермент. Он может образовываться в результате взаимодействия по механизму, включающему нуклеофильную атаку основной группой энзима карбонильного атома углерода:



Возможно, что ацилирование способствует передаче протона от кислотной группы, которая в активированном энзиме может занять удобное для этого положение:



Даже этот механизм является упрощенным, так как имеются данные [17], что ацилируется не какая-то основная группа B, но соседняя с кислотной группа, которая, возможно, является гидроксильной группой серина. Тем не менее она является той основной группой, которая осуществляет нуклеофильную атаку. Следующая стадия — гидролиз ацилированного энзима; эта стадия снова может включать «пуш-пульный механизм», осуществляемый основной и кислотной группами активного центра энзима.

Несмотря на все эти усложнения, общее заключение таково, что при гидролизе эфиров (и подобных им субстратов) с помощью энзимов осуществляется механизм, в котором происходит комбинированная нуклеофильная и электрофильная атака группами, расположенными строго определенным образом в активном центре молекулы энзима.

Галоидирование ацетона

Реакция между ацетоном и иодом протекает согласно следующему стереохимическому уравнению:

$$CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI.$$

Реакция может рассматриваться как идущая через предварительную енолизацию ацетона

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2$$

с последующим присоединением иода и отщеплением молекулы иодистого водорода

$$CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2 + I_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{I}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_2I \rightarrow CH_3COCH_2I + HI.$$

Подтверждением этого механизма служит тот факт, что скорость реакции не зависит от концентрации иода и не изменяется при замене иода на бром. Поэтому енолизация является стадией, определяющей скорость реакции, а последующее присоединение галогена происходит в быстрой стадии.

Иодирование ацетона было первой реакцией, для которой точно установлено наличие общего кислотно-основного катализа. Исследовано большое число кислых и основных веществ и определены их каталитические константы [19]. В табл. 21 приведены некоторые каталитические константы для этой реакции; все указанные вещества являются незаряженными кислотами, константы диссоциации которых также представлены в табл. 21. Уравнение Бренстеда связывает каталитические константы с константами диссоциации

$$k_a = 7{,}90 \times 10^{-4} \times K_a^{0.62}.$$

В табл. 21 даны значения, рассчитанные на основе этого соотношения; наблюдается вполне удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными. Приведенные в этой таблице катализаторы являются, как уже указывалось, незаряженными кислотами, для которых p и q (см. стр. 277) равны единице; если же используются заряжен-

ные кислоты, имеющие различные значения p и q, то для получения хорошего соответствия следует воспользоваться другим уравнением.

Таблица 21

Каталитические константы для иодирования ацетона [18]

Катализатор	K_a	$K_a \times 10^6$, л/моль·сек	
		наблюдаемая	расчитанная
Дихлоруксусная кислота	$5.7 \cdot 10^{-2}$	220	270
α, β-Дибромпропионовая кислота	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63	54
Монохлоруксусная кислота	$1,41 \cdot 10^{-3}$	34	32
Гликолевая кислота	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4	7,9
β-Хлорпропионовая кислота	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9	6,2
Уксусная кислота	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,4	2,2
Пропионовая кислота	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,7	1,8
Триметилуксусная кислота	$9,1 \cdot 10^{-6}$	1,9	1,5

В предполагаемом механизме кислотного катализа в начальной стадии ацетон акцептирует протон от кислоты

$$HA + CH_3COCH_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3\overset{\overset{O^+H}{\|}}{C}CH_3 + A^-.$$

В результирующей стадии образующийся ион отдает протон присутствующему в растворе основанию B и сам превращается в енольную форму

$$CH_3\overset{\overset{O^+H}{\|}}{C}CH_3 + B \xrightarrow{k_2} CH_3\overset{\overset{OH}{\|}}{C} = CH_2 + BH^+.$$

Это — прототропный механизм, общие уравнения для которого даны на стр. 274. Обработка по методу стационарных

концентраций для промежуточного соединения дает следующее выражение:

$$\frac{d[\text{енол}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [HA][\text{ацетон}][B]}{k_{-1}[A^-] + k_2[B]}. \quad (1)$$

Скорость реакции галоидирования будет равна скорости енолизации. В случае оптически активных кетонов скорость рацемизации должна быть также равна скорости галоидирования и с той же скоростью должен идти изотопный обмен. На опыте действительно была установлена идентичность этих скоростей [20], что подтверждает предложенный выше механизм.

Легко видеть, что, если $k_{-1}[A^-] \gg k_2[B]$, то скорость становится равной

$$\frac{d[\text{енол}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [HA][\text{ацетон}][B]}{k_{-1}[A^-]} = \quad (2)$$

$$= \frac{k_1 k_2 K}{k_{-1}} [BH^+][\text{ацетон}], \quad (3)$$

где константа равновесия K относится к реакции

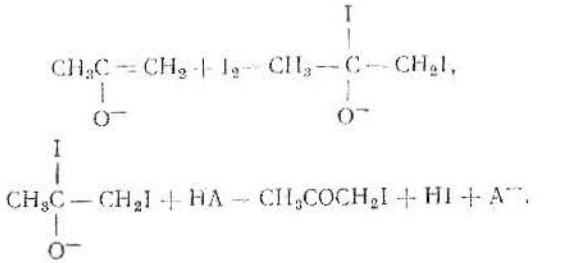
$$BH^+ + A^- \rightleftarrows HA + B.$$

Скорость, выраженная уравнением (3), согласуется с наличием общего кислотного катализа, так как роль кислоты может играть BH^+. Это уравнение для скорости означает также, что реакция является прототропной; вторая стадия включает скорее участие молекулы B, чем молекулы растворителя; в противном случае образовался бы комплекс Аррениуса и наблюдался бы специфический катализ ионом водорода (см. табл. 12, стр. 275). Предложенный механизм подтверждается некоторыми дополнительными аргументами и считается в настоящее время твердо установленным.

В случае реакции, катализируемой основаниями, существует предположение, что кетон реагирует с основанием B, образуя отрицательный ион, строение которого передается двумя альтернативными структурами:

$$CH_3COCH_3 + B \rightleftarrows \left\{ \begin{array}{l} CH_3\overset{\overset{O^-}{|}}{C} = CH_2 \\ CH_3COCH_2^- \end{array} \right\} + BH^+.$$

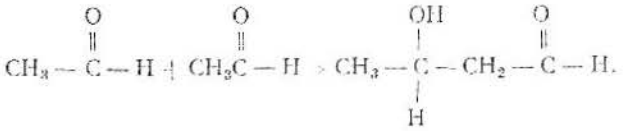
Таким образом, предполагается образование отрицательного иона, который затем реагирует с галоидом



Учитывая электроноакцепторный характер галоида, можно считать, что его реакция с отрицательным ионом более вероятна, чем реакция с незаряженным енолом.

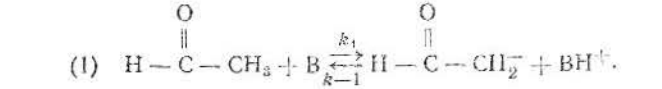
Альдольная конденсация

При действии основных катализаторов две молекулы ацетальдегида конденсируются с образованием спирта:

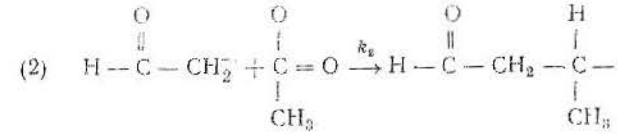


Равновесие сдвинуто вправо даже в разбавленных водных растворах. Эта реакция известна как альдольная конденсация, и выяснение ее механизма является важным вопросом органической химии.

Предлагаемый механизм включает передачу протона от молекулы ацетальдегида к основному катализатору:



Образующийся карбанион может снова акцептировать протон от молекулы ацетальдегида [обратимая стадия реакции (1)] или присоединять вторую молекулу ацетальдегида:



Наконец, образующийся ион захватывает в очень быстрой стадии реакции протон и образует молекулу альдоля.

Применение метода стационарных концентраций к этой схеме дает выражение для концентрации карбаниона:

$$\left[\mathrm{H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2^-}\right] = \frac{k_1\,[CH_3CHO]\,[B]}{k_2\,[CH_3CHO] + k_{-1}\,[BH^+]}. \qquad (4)$$

Если одновременно действует более чем одно основание, то вместо $k_1[B]$ и $k_{-1}[BH^+]$ должны стоять соответствующие суммы. Скорость образования продукта реакции равна

$$d\,[\text{альдоль}]/dt = \frac{k_1 k_2\,[CH_3CHO]^2\,[B]}{k_2\,[CH_3CHO] + k_{-1}\,[BH^+]}. \qquad (5)$$

Интересно рассмотреть два предельных случая. Первый случай, когда $k_2[CH_3CHO] \gg k_{-1}[BH^+]$, и тогда

$$d\,[\text{альдоль}]/dt = k_1\,[CH_3CHO]\,[B]. \qquad (6)$$

Второй, когда $k_{-1} \gg k_2[CH_3CHO]$, и тогда

$$d\,[\text{альдоль}]/dt = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{[CH_3CHO]^2\,[B]}{[BH^+]}. \qquad (7)$$

Если K_b — константа ионизации основания B для соответствующей реакции

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-,$$

то выражение для K_b запишется следующим образом:

$$K_b = \frac{[BH^+]\,[OH^-]}{[B]}. \qquad (8)$$

Уравнение (7) поэтому может быть переписано так:

$$d\,[\text{альдоль}]/dt = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} K_b}\,[CH_3CHO]^2\,[OH^-]. \qquad (9)$$

Это уравнение описывает специфический катализ гидроксильным ионом в противоположность уравнению (6), которое применимо к общему основному катализу, производимому присутствующим в растворе каким-либо веществом B. Какое из этих двух уравнений, (6) или (9), будет выполняться, зависит от относительных величин $k_2[CH_3CHO]$ и $k_{-1}[BH^+]$, и поэтому будет ли карбанион $HCOCH_2^-$ реагировать более быстро с ацетальдегидом или с BH^+, зависит от относительных констант скоростей и концентраций.

Кинетика альдольной конденсации изучена Беллом и сотр. [21], использовавшими едкий натр или другие основные катализаторы. Для этой реакции наблюдается определенное осложнение; так, при присоединении к альдолю образуется некоторое количество полимера; в воде ацетальдегид существует в виде гидрата, и его превращение из этой формы происходит очень медленно. Найдено, что скорость образования альдоля в растворе едкого натра при 25° описывается выражением

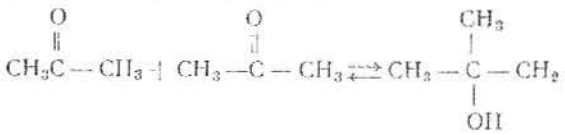
$$v = (2{,}6 \times 10^{-14} + 0{,}111\,[OH^-])\,[CH_3CHO]. \qquad (10)$$

При очень низких концентрациях щелочи первый член исчезает и при концентрации щелочи, равной нулю, скорость также становится нулевой. Найдено, что ацетат-ион не оказывает заметного каталитического эффекта. Однако несмотря на это реакция подчиняется уравнению (6), так как она имеет первый, а не второй порядок по ацетальдегиду.

Подтверждением этого вывода служат результаты Бонгоффера и Уолтерса [22], которые изучили альдольную конденсацию в присутствии тяжелой воды. Они нашли, что замещение на дейтерий в альдоле происходит исключительно только в гидроксильной группе. Последнее означает, что карбанион $HCOCH_2^-$ реагирует с молекулой ацетальдегида быстрее, чем с водой, так как, если бы взаимодействие с водой играло существенную роль, т. е. наблюдалась бы реакция

$$HCOCH_2^- + D_2O \rightleftarrows HCOCH_2D + OD^-,$$

то в тяжелой воде должен был образоваться дейтерированный альдоль. Значительное число кинетических исследований альдольной конденсации на примере других альдегидов подтвердило установленный ранее механизм, рассмотренный выше. Следует заметить, что равновесие в реакции альдольной конденсации в случае ацетальдегида значительно сдвинуто вправо. Подобный тип реакции наблюдается и для кетонов, например для ацетона:



Но в этом случае равновесие гораздо сильнее сдвинуто влево и реакция может быть изучена только со стороны диацетонового спирта. Довольно много кинетических работ было выполнено также для реакций расщепления, и результаты этих исследований привели к заключению, что механизм этих реакций является обратным механизму альдольной конденсации.

Замещение в ароматическом ряду

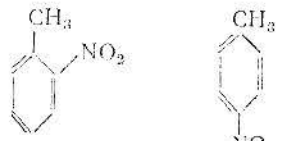
Механизмы реакций, в которых бензол и другие ароматические соединения реагируют с азотной и серной кислотой или другими веществами, изучались в течение многих лет. Кинетические результаты, полученные для таких реакций, имели большое значение для развития представлений о механизмах органических реакций. Наиболее подробная работа в этой области была выполнена по нитрованию ароматических соединений. Поэтому в дальнейшем рассматривается в основном именно этот тип реакций [23].

Прежде всего следует рассмотреть влияние заместителя в ароматическом кольце на скорость и природу процесса нитрования. Было найдено, что введение в ароматическое кольцо групп, нагнетающих электроны, таких, как метильная группа, которые обладают положительным индуктивным эффектом, увеличивает скорость нитрования и, наоборот, введение групп, оттягивающих электроны, таких, как нитро-группа, вызывает уменьшение скорости нитрования.

Эти результаты предполагают, что нитрование осуществляют электрофильные вещества (сейчас известно, что это

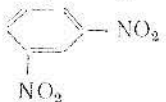
NO_2^+), которые прежде всего реагируют с атомом углерода, имеющим наибольшую электронную плотность*.

Было обнаружено, что, когда метильная группа связана с бензольным кольцом (как, например, в толуоле), то нитрование в основном приводит к *орто-* или *пара*-замещенным продуктам:



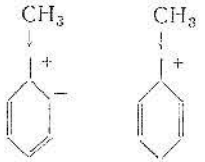
о-Нитротолуол *п*-Нитротолуол

С другой стороны, нитрование нитробензола приводит в основном к *мета*-замещенному продукту:



м-Динитробензол

Эти результаты объясняются тем, что электронодонорные заместители, такие, как метильная группа, увеличивают электронную плотность главным образом в *орто-* и *пара*-положениях, а электроноакцепторные заместители уменьшают электронную плотность в бензольном кольце, причем наибольшее уменьшение происходит в *орто-* и *пара*-положениях. Такое смещение электронной плотности связано с резонансом внутри ароматического кольца. Таким образом, при наличии метильной группы благоприятны следующие резонансные формы, обладающие избытком электронной плотности в *орто-* и *пара*-положениях:

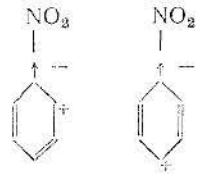


* Строго говоря, критерием протекания этой реакции является образование активированного комплекса, имеющего наиболее низкую свободную энергию. Обычно, но не всегда, основная атака действительно идет по атому с наибольшей электронной плотностью.

Образование этих форм можно представить следующим образом:

Заместители с отрицательным индуктивным эффектом приводят к дефициту электронов особенно в *орто-* и *пара*-положениях:

В результате возможны следующие резонансные формы:



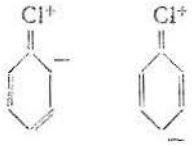
Недостаток электронов в этом случае наблюдается во всех положениях бензольного кольца, но особенно в *орто-* и *пара*-положениях. *мета*-Положение имеет наибольшую электронную плотность, поэтому именно туда направляется замещение, хотя скорость реакции в этом случае будет меньше, чем у незамещенного бензола.

Несколько парадоксальный результат был получен при нитровании галоидзамещенных соединений, таких, как хлорбензол. Здесь замещение идет медленнее, чем в бензоле, но направляется оно преимущественно в *орто-* и *пара*-положения. Этот результат объясняется одновременным

действием двух различных эффектов; индуктивного и мезомерного (резонансного).

Атом хлора обладает отрицательным индуктивным эффектом и оттягивает электроны из всех положений бензольного кольца. Однако эта тенденция частично компенсируется положительным электромерным эффектом, возникающим за счет наличия неподеленной пары электронов у атомов хлора, которые имеют склонность к образованию двойной связи между атомом хлора и соседним атомом углерода:

В результате возможны следующие резонансные формы:



Наличие резонансных форм достаточно для того, чтобы создать более высокую электронную плотность в *орто-* и *пара*-положениях, но недостаточно для того, чтобы обеспечить более высокую скорость реакции замещения в этих положениях по сравнению с самим бензолом.

Ранние исследования кинетики нитрования дали довольно сложную картину зависимости скорости реакции от концентрации и других факторов. Однако было найдено, что кинетика сильно упрощается при использовании в качестве растворителя концентрированной серной кислоты. В этом случае реакция нитрования нитробензола, например, имеет первый порядок по азотной кислоте и первый порядок по нитробензолу. В органических растворителях, таких, как диоксан, нитрование бензола, толуола и этилбензола в избытке азотной кислоты протекает по нулевому порядку и при равных условиях, с одинаковой скоростью для всех

трех соединений. Для ароматических соединений с малой реакционной способностью, таких, как хлорбензол, реакция имеет порядок между нулем и единицей, а ее скорость зависит от концентрации хлорбензола. Для еще менее реакционноспособных соединений (например, нитробензола) порядок реакции по отношению к его концентрации становится первым.

Эти результаты приводят к заключению, что нитрование осуществляется в две стадии; в первой стадии азотная кислота реагирует с растворителем, образуя реакционноспособное промежуточное соединение, и во второй стадии это промежуточное соединение реагирует непосредственно с ароматическими соединениями. В настоящее время убедительно доказано, что промежуточными соединениями в этой реакции является ион NO_2^+, который образуется в растворе концентрированной серной кислоты по реакции

$$(1)\quad HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-.$$

Вторая стадия представляет собой электрофильную атаку иона NO_2^+ на атом углерода ароматического кольца, идущую с отщеплением протона:

$$(2)\quad NO_2^+ + Ar-H \longrightarrow Ar-NO_2 + H^+.$$

Обе эти реакции могут быть медленными и, следовательно, обе определяют скорость реакции. Для более реакционноспособных ароматических соединений, таких, как бензол и толуол, вторая стадия реакции идет быстрее первой, поэтому скорость реакции не зависит от концентрации ароматического соединения и его природы, и стадией, определяющей скорость реакции, становится реакция (1). Для менее реакционноспособных ароматических соединений скорость реакции определяется второй стадией; в этом случае скорость зависит от концентрации ароматического соединения. Хлорбензол представляет собой промежуточный случай, при котором ни один из процессов полностью не определяет скорость реакции.

Реакции (1) и (2) были изучены детально. В общем случае образование иона NO_2^+ происходит в результате передачи протона от молекулы растворителя, которая обозначается как HA:

$$(1')\quad HNO_3 + HA \rightleftarrows NO_2^+ + A^- + H_2O.$$

Роль HA может играть вторая молекула HNO_3, в этом случае реакция (1′) будет выглядеть следующим образом:

$$(1'')\quad HNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O.$$

Наличием этого равновесия объясняется ингибирующее влияние нитрат-ионов, которые подавляют образование NO_2^+. Тот факт, что образование NO_2^+ происходит именно таким образом, подтверждается еще и тем, что суммарные константы скорости для реакций нитрования коррелируются с кислотной функцией H_R [24] (см. стр. 281). Однако, как подчеркивалось в предыдущей главе, к выводам, основанным на корреляции с функцией кислотности, следует относиться с осторожностью.

Реакция (2) происходит с предварительным присоединением NO_2^+ к ароматической молекуле

$$(2a)\quad NO_2^+ + Ar-H \rightarrow ArNO_2H^+$$

и с последующей передачей протона основанию A^-, присутствующему в растворе,

$$(2б)\quad ArNO_2H^+ + A^- \rightarrow ArNO_2 + HA.$$

Реакция (2б) является быстрой, а реакция (2а) — медленной: она определяет скорость реакции. Доказательством того, что реакция (2б) является быстрой и не влияет на суммарную скорость процесса, служит отсутствие изотопного эффекта замены водорода ароматического кольца на тритий (радиоактивный изотоп водорода с массой 3). Известно, что замещение атома трития происходит с меньшей скоростью, чем протона, так что, если бы реакция (2б) вносила существенный вклад в суммарную скорость процесса, то следовало бы ожидать уменьшения скорости.

Ионная полимеризация [25]

В гл. 4 части I была кратко рассмотрена кинетика свободнорадикальной полимеризации. Такие механизмы обычны для газовой фазы и также часто наблюдаются в растворах. Однако в растворах полимеризация идет скорее

с участием ионов, чем свободных радикалов. Доказательство этого состоит в том, что полимеризация катализируется не свободными радикалами, а такими веществами, как трехфтористый бор, являющимися акцепторами электронов. Кроме того, скорость таких реакций изменяется с диэлектрической проницаемостью точно так, как ожидается для скоростей ионных процессов.

В качестве примера ионной полимеризации рассмотрим реакцию полимеризации изобутилена. Катализ реакции свободными радикалами здесь отсутствует, но наличие таких соединений, как треххлористый алюминий или трехфтористый бор, ускоряет эту реакцию даже при —120°. Аналогичное явление обнаружено при полимеризации стирола.

Для расчета кинетики реакций такого типа Прайс [26] предложил следующую схему реакции, в которой кислотный катализатор обозначен символом MX.

Инициирование

$$(1)\quad MX + CH_2=CHR \rightleftarrows X-M^- - CH_2-C^+HR$$

$$(2)\quad X-M^- - CH_2-C^+-HR + CH_2=CHR \rightarrow X-M^- - CH_2-CHR-CH_2-C^+HR$$

Продолжение цепи

$$(3)\quad X-M^- - CH_2-CHR-CH_2-C^+HR + CH_2=CHR \rightarrow XM^- - CH_2-CHR-CH_2-CHR-CH_2-C^+HR$$

$$(4)\quad XM^- - (CH_2-CHR)_n-CH_2-C^+HR + CH_2=CHR \rightarrow XM^- - (CH_2-CHR)_{n+1}-CH_2C^+HR$$

Обрыв

$$(5)\quad X-M^- - (CH_2-CHR)_n-CH_2-C^+HR \rightarrow M-(CH_2-CHR)_n-CH=CR + HX.$$

Реакции (1) и (2) являются реакциями зарождения цепей; постулируется, что реакция зарождения должна иметь третий порядок. Эти два процесса действительно эквивалентны одной реакции третьего порядка, если реакция (1) является быстрой. Скорость инициирования описывается выражением

$$v_i = k_2[X-M^- - CH_2-C^+HR][CH_2=CHR] = \quad (11)$$

$$= k_2k_1[MX][CH_2=CHR]^2, \quad (12)$$

где K_1 — константа равновесия реакции (1) и k_2 — константа скорости реакции (2).

Воспользовавшись условием стационарности, можно записать ряд уравнений:

$$k_i [MX] [CH_2{=}CHR]^2 - k_p [X - M^- - CH_2 - CHR - CH_2 - C^+HR] \times \times [CH_2 = CHR] - - k_t [X - M^- - CH_2 - CHR - CH_2 - C^+HR] = 0. \quad (13)$$

Здесь k_i заменяет k_2K_1, а k_p — константа скорости реакции продолжения цепи (3); все эти реакции по определению имеют одну и ту же скорость. Общее выражение для стадии реакции постоянной скорости запишется так:

$$k_p [X - M^- - (CH_2 - CHR)_n - CH_2 - C^+HR] [CH_2 = CHR] - - k_p [X - M^- - (CH_2 - CHR)_{n+1} - CH_2 - C^+HR] [CH_2 = CHR] - - k_t [X - M^- - (CH_2 - CHR)_{n+1} - CH_2 - C^+HR] = 0. \quad (14)$$

Суммируя все эти уравнения, можно написать:

$$k_i [MX] [CH_2 = CHR]^2 - k_t \sum_{n=1}^{\infty} [X - M^- - (CH_2CHR)_n - - CH_2 - C^+HR] = 0. \quad (15)$$

Сумма концентраций всех промежуточных продуктов выразится следующим образом:

$$\sum_{n=1}^{\infty} [XM^- - (CH_2 - CHR)_n - CH_2 - C^+HR] = = \frac{k_i}{k_t} [MX] [CH_2{=}CHR]^2. \quad (16)$$

Скорость расходования мономера будет:

$$-\frac{d [CH_2 = CHR]}{dt} = k_p [CH_2 = CHR] \times \times \sum_{n=1}^{\infty} [X - M^- - (CH_2 - CHR)_n - CH_2 - C^+HR] = \quad (17)$$

$$= \frac{k_i k_p}{k_t} [MX] [CH_2 = CHR]^2. \quad (18)$$

Таким образом, скорость реакции падает со временем, как и было обнаружено во многих случаях ионной полимериза-

ции. Как видно, прием, с помощью которого получено выражение для скорости, аналогичен тому, который применялся и в случае радикальной полимеризации, но следует отметить, что здесь реакция зарождения имеет третий порядок, а реакция обрыва — первый, тогда как при радикальной полимеризации всюду наблюдался второй порядок.

Для реакций ионной полимеризации были предложены также и другие механизмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eigen M., Suomen Kemistilahte, **A34**, 25 (1961).
2. Taube H., Can. J. Chem., **37**, 129 (1959), Fraser R. T. M., Rev. Pure and Applied Chem., **11**, 64 (1961).
3. Hush N. S., Trans. Faraday Soc., **57**, 557 (1961).
4. Ingold C. K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Vniv. Press, Ithaca, 1953, Ch. 7.
5. Gleave J. L., Hughes E. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 236 (1935).
6. Bender M. L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1626 (1951).
7. Timm E. W., Hinshelwood C. N., J. Chem. Soc., **1938**, 862.
8. Tommila E., Hinshelwood C. N., J. Chem. Soc., **1938**, 1801.
9. Day J. N. E., Ingold C. K., Trans. Faraday Soc., **37**, 686 (1941).
10. Datta S. C., Day J. N. E., Ingold C. K. J., Chem. Soc., **1939**, 838.
11. Ingold C. K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry Cornell Univ. Press, 1953, p. 335.
12. Laidler K. J., Landskroener P. A., Trans. Faraday Soc., **52**, 200 (1956).
13. Lamble A., McC Lewis W. C., Trans. Chem. Soc., **1914**, 2230.
14. Bogojawlensky A., Tamman G., Z. physik. Chem., **23**, 13 (1897).
15. Whalley E., Trans. Farad. Soc., **55**, 798 (1959).
16. Swain C. G., Brown J. F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2538 (1952).
17. Krupka R. M., Laidler K. J., Trans. Farad. Soc., **56**, 1467, 1477 (1960); J. Am. Chem. Soc., **83**, 1458 (1961).
18. Bell R. P., Acid-Base Catalysis, Clarendon Press, Oxford, 1941; Acids and Bases, Methuen, 1952.
19. Dawson H. M., Powis F., J. Chem. Soc., **103**, 2135 (1913); Bronsted J. N., Trans. Farad. Soc., **24**, 728 (1928); Lidwell O. M., Bell R. P., Proc. Roy. Soc., **A176**, 88 (1940).
20. Ingold C. K., Wilson C. L., J. Chem. Soc., **1934**, 773; Bartlett P. D., Stauffer C. H., J. Am. Chem. Soc., **57**, 2580 (1935); Reitz O., Z. physik Chem., **179**, 119 (1937).

21. Bell R. P., J. Chem. Soc., **1937**, 1637, Bell R. P., Higginson W. C. E., Proc. Roy. Soc., **A197**, 141 (1947); Bell R. P., Clunie J. C., Trans. Faraday Soc., **48**, 439 (1952).
22. Bonhoeffer K. F., Walters W. D., Z. Physik. Chem., **A181**, 441 (1938).
23. Gillespie R. J., Millen D. J., Quart. Rev. Chem. Soc., **2**, 277 (1948); Hughes E. D., in Theoretical Organic Chemistry, The Kekule Symposium, Butterworths, London, 1959, p. 209; Frost A. A., Pearson W. G., Kinetics and Mechanism, John Wiley, New York, 1961, pp. 351–363; de la Mare P. B. D., Ridd J. H., Aromatic Substitution Nitration and Halogenation, Butterworths, London, 1959.
24. Deno N. G., Stein R., J. Am. Chem. Soc., **78**, 578 (1956); Deno N. C., Peterson H. J., Sacher E., J. Phys. Chem., **65**, 199 (1961).
25. Burnett G. M., Mechanisms of Polymer Reactions, Interscience, New York and London, 1954, part 9; Pepper D. C., Quart Revs., **8**, 88 (1954).
26. Price C. C., Ann. N. Y. Acad. Sci., **44**, 351 (1943).

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Метод корреляции и метод наименьших квадратов *

При решении каких-то проблем в химической кинетике, так же как и в любых других точных науках, часто сталкиваются с вопросом, существует ли соотношение между двумя наборами некоторых чисел; если такое соотношение известно, необходимо установить вид уравнения, связывающего этот ряд значений. Примером такого случая является проверка соответствия полученных экспериментальных данных закону Аррениуса, т. е. линейному соотношению между $\lg k$ и $\frac{1}{T}$. С этим же случаем сталкиваются при вычислении свободной энергии или аддитивных соотношений, например свободной энергии активации.

Если с помощью статистических операций можно показать, что между двумя наборами цифр существует только одна взаимосвязь, то может оказаться, что связь между этими рядами значений является также и причинной. Вывод относительно того, что считать причиной, а что следствием, должен быть сделан с крайней осторожностью, так как часто случается, что оба качества являются причиной третьего, а между ними нет прямого причинного соответствия.

В качестве иллюстраций попробуем применить статистическую обработку к следующему набору значений:

x	y
1	5
2	8
3	9
4	10

На первый взгляд кажется очевидным, что в данном случае существует определенное соотношение, и графическая зависимость это подтверждает. Но с точки зрения статистики здесь возникают три основных вопроса:

* Очень хорошее изложение расчетов с помощью статистических методов можно найти в работе Moroney M. J., Facts from Figures (Pelican Book A-236), Penguin Books, London, 1957.

1. Имеет ли рассматриваемое соотношение статистический смысл или оно случайно?

2. Если это соотношение справедливо с точки зрения статистики, то каким образом провести между x и y наилучшую прямую?

3. Уравнение для прямой получено, но насколько реальны значения, полученные этим способом?

Все вопросы рассматриваются поочередно.

Коэффициент корреляции

Первый вопрос легче разрешается с помощью введения понятия о коэффициенте корреляции. Коэффициентом корреляции называют такую величину, которая принимает значение $+1$, если экспериментальные величины точно подчиняются уравнению вида

$$y = ax + b$$

с положительными значениями a_1 и -1, если они точно соответствуют этому же уравнению, но с отрицательными значениями a. Равенство корреляционного коэффициента нулю означает, что между экспериментальными величинами отсутствует какое-либо соотношение. Значения коэффициента между 0 и $+1$ указывают, что наши величины связаны уравнением с положительным a, но это соотношение не наилучшим образом описывает экспериментальную зависимость (т. е. если провести прямую, то точки будут разбросаны вокруг нее). Значения коэффициента между 0 и -1 означают, что это соотношение снова не наилучшее, но теперь с отрицательными a. В рассматриваемом примере также следует ожидать значений для коэффициента между 0 и $+1$. Корреляционный коэффициент r вычисляется по формуле

$$r = \frac{\frac{1}{N}\sum xy - \bar{x}\bar{y}}{\sigma_x \sigma_y}.$$

Здесь N есть число пар $x - y$, а σ_x и σ_y — стандартные отклонения значений x и y. Следует составить такую таблицу*:

* Рассматриваемый пример включает очень простые числа. При оперировании настоящими экспериментальными данными следует быть внимательным, иначе можно допустить серьезные ошибки.

	x	y	xy	x^2	y^2
	1	5	5	1	25
	2	8	16	4	64
	3	9	27	9	81
	4	10	40	16	100
Сумма:	10	32	88	30	270

$$\bar{x} = \frac{10}{4} = 2{,}5 \qquad \bar{y} = \frac{32}{4} = 8{,}0$$

$$\bar{x}\bar{y} = 20{,}0$$

$$\frac{1}{N}\sum xy = \frac{88}{4} = 22{,}0$$

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{N}\sum x^2 - \bar{x}^2 = \frac{30}{4} - 2{,}5^2 = 1{,}25.$$

$$\sigma_x = 1{,}12$$

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{N}\sum y^2 - \bar{y}^2 = \frac{270}{4} - 64 = 3{,}5$$

$$\sigma_y = 1{,}87.$$

Отсюда коэффициент корреляции

$$r = \frac{22{,}0 - 20{,}0}{1{,}12 \times 1{,}87} = \frac{2{,}0}{2{,}09} = 0{,}957.$$

Это означает, что между рассматриваемыми рядами чисел действительно имеется довольно близкая положительная корреляция.

Теперь необходимо доказать, что полученный корреляционный коэффициент имеет смысл, а не является результатом случайного совпадения. Тот факт, что коэффициент корреляции равен 1, сам по себе ничего не означает; в тех случаях, когда число пар значений невелико, получить высокое значение коэффициента корреляции довольно просто. Экстремальный случай — это две пары чисел, корреляционный коэффициент для которых всегда равен единице, но это еще ровно ничего не означает. Для проверки, насколько рассматриваемое соотношение соответствует действительности, можно воспользоваться так называемым «тестом экспериментатора» (см. рис. 18). Число степеней свободы на два меньше, чем используемое число пар цифр N; t вычисляется по формуле

$$t = \frac{r\sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}}.$$

В рассматриваемом случае число степеней свободы равно 2, а

$$t = \frac{0{,}957\sqrt{2}}{\sqrt{1-0{,}957^2}} = \frac{1{,}353}{0{,}29} = 4{,}67.$$

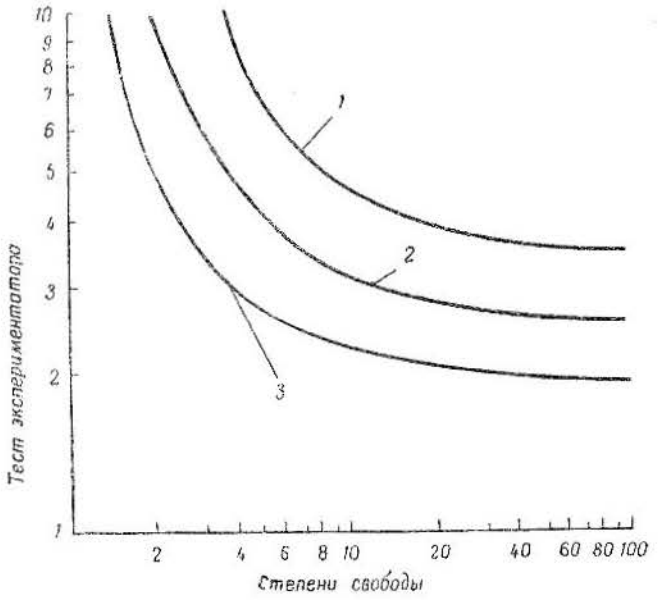


Рис. 18.

Зависимость «теста экспериментатора» («Student'st») от числа степеней свободы. Кривая 1 — 0,1% уровень (наиболее реально); кривая 2 — 1,0% уровень (реально); кривая 3 — 5% уровень (довольно реально).

Обращаясь к рис. 18, можно видеть, что для числа степеней свободы, равному 2, полученное значение лежит близко к 5%. Как видно, поправка является довольно серьезной, около 5%, хотя вероятность того, что данное соотношение получено случайно, равна одной двадцатой.

Метод наименьших квадратов

Второй важный вопрос состоит в следующем: является ли наилучшим прямолинейное соотношение между x и y? Для удобства наилучшим назовем такое соотношение, при котором линия, определяющая значения y при заданном x, проведена таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений между опытными значениями и значениями на кривой была минимальной. Поэтому эту линию называют линией минимальных квадратов, а эту операцию — методом наименьших квадратов. Уравнение, которым пользуются для расчетов по этому методу, известно как регрессивное уравнение.

По методу наименьших квадратов линию легко найти, если предварительно сделаны расчеты корреляции. Регрессивное уравнение для y по x таково:

$$y - \bar{y} = r\left(\frac{\sigma_y}{\sigma_x}\right)(x - \bar{x}).$$

Для рассматриваемой задачи это уравнение переходит в

$$y - 8{,}0 = 0{,}97\left(\frac{1{,}87}{1{,}12}\right)(x - 2{,}5)$$

или

$$y = 1{,}6x + 4{,}0.$$

Можно получить регрессивное уравнение для x по y; это будет другое уравнение, так как, выражая x через y, находят такое уравнение, чтобы сумма квадратов отклонений опытного и рассчитанного значений была минимальной для x. Регрессивная линия для x по y будет выглядеть следующим образом:

$$x - \bar{x} = r\left(\frac{\sigma_x}{\sigma_y}\right)(y - \bar{y}).$$

В частном случае

$$x - 2{,}5 = 0{,}957\left(\frac{1{,}12}{1{,}87}\right)(y - 8)$$

или

$$x = 0{,}573y - 2{,}084.$$

Как видно, это уравнение не соответствует уравнению для y по x.

Стандартная ошибка вычисления

Наконец, еще один важный вопрос заключается в следующем: какова точность значений, вычисленных с помощью регрессивного уравнения? Чему, например, равна стандартная ошибка в y, когда его значение рассчитывается по уравнению

$$y = 1{,}60x + 4{,}0?$$

Стандартная ошибка вычисляется по формуле

$$\sigma_y \sqrt{1 - r^2}$$

Для рассматриваемого примера σ_y равно 1,87 и r — 0,957. Отсюда ошибка составляет 0,54. В 95 случаях из ста вычисленное значение отличается не больше чем на два стандартных отклонения от истинного и в подавляющем большинстве случаев — не больше чем на три.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Численные значения некоторых величин

$k = 1{,}380 \times 10^{-16}$ *эрг/град*$^{-1}$

$h = 6{,}624 \times 10^{-27}$ *эрг·сек*

$N = 6{,}023 \times 10^{23}$ *моль*$^{-1}$

$R = 1{,}986$ *кал/град·моль*

$2{,}303R = 4{,}574$ *кал/град·моль*

e = 2,718 (основание натуральных логарифмов)

$e = 4{,}803 \times 10^{-10}$ абс. электростатич. единиц (заряд электрона)

$k/h = 2{,}083 \times 10^{10}$ *сек*$^{-1}$·*град*$^{-1}$

$\lg (k/h) = 10{,}3187$

$ek/h = 5{,}662 \times 10^{10}$ *сек*$^{-1}$·*град*$^{-1}$

$\lg (ek/h) = 10{,}7530$

$e^2k/h = 1{,}539 \times 10^{11}$ *сек*$^{-1}$·*град*$^{-1}$

$\lg (e^2k/h) = 11{,}1872$

$\pi = 3{,}1416$

$8\pi k = 3{,}468 \times 10^{-15}$ *эрг/град*.

	Температура, °К				
	273	298	323	373	773
RT	542,2	591,8	641,5	740,8	1535,2
4,574 T	1248,7	1363,1	1477,4	1706,1	3535,1
$(kT/h) \times 10^{-12}$	5,687	6,207	6,728	7,770	16,102
$\lg (kT/h)$	12,755	12,793	12,828	12,887	13,207
$(ekT/h) \times 10^{-13}$	1,546	1,687	1,829	2,112	4,377
$\lg (ekT/h)$	13,189	13,227	13,262	13,325	13,641
$(e^2kT/h) \times 10^{-13}$	4,202	4,585	4,971	5,740	11,897
$\lg (e^2kT/h)$	13,623	13,661	13,697	13,759	14,076
4,574 $T \lg (kT/h) \times 10^{-3}$	15,93	17,43	18,95	21,99	46,70
$8\pi kT \times 10^{13}$	9,468	10,334	11,202	12,936	26,808

Чтобы вычислить свободную энергию активации $\Delta G_1^{\neq}$, исходя из известного значения $\lg k$, нужно 4,574 $\lg k$ вычесть из 4,574 $\lg \frac{\kappa T}{h}$.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5
Предисловие автора 6
Некоторые замечания для студентов 7

ЧАСТЬ I

Глава 1. *Основные кинетические законы* 11
Скорость реакции 11
Анализ кинетических результатов 16
Интегральный метод 18
Дифференциальный метод 25
Сравнение методов 28
Реакции непростых порядков 29
Обратимые реакции 30
Последовательные (консекутивные) реакции 31
Реакции в потоке 34
Измерение скоростей реакции 38
Задачи 46
Литература 48
Глава 2. *Молекулярная кинетика* 49
Закон Аррениуса 52
Поверхность потенциальной энергии 55
Кинетическая теория столкновений 62
Статистическая механика химического равновесия . . 70
Теория абсолютных скоростей реакций 74
Термодинамическая формулировка скоростей реакции 88
Кинетический изотопный эффект [9] 91
Задачи 99
Литература 100
Глава 3. *Элементарные газофазные реакции* 101
Бимолекулярные реакции 102
Тримолекулярные реакции 114
Мономолекулярные реакции 118
Рекомбинация и диспропорционирование 137
Газофазные реакции с участием ионов [38] 144
Задачи 147
Литература 148
Глава 4. *Сложные газофазные реакции* 151
Обнаружение и оценка концентрации атомов и радикалов в реакционной системе [2] 153
Рассмотрение области постоянной скорости реакции . . 159
Некоторые неорганические реакции 163
Реакции разложения органических соединений 172
Газофазные автоокислительные реакции 192
Реакции полимеризации 203
Задачи 210
Литература 211

ЧАСТЬ II

Глава 1. *Реакции в растворах. Общие принципы* 217
Реакции между ионами 222
Взаимодействие диполей 236
Влияние давления на скорость реакции в растворе [24] 240
Эффект заместителя 250
Гомогенный катализ в растворе 261
Задачи 293
Литература 295
Глава 2. *Механизмы некоторых реакций в растворе* . . 298
Реакции передачи протона 298
Реакции передачи электрона [2] 301
Реакции замещения в органической химии [4] . . . 305
Гидролиз эфиров 313
Галоидирование ацетона 325
Альдольная конденсация 328
Замещение в ароматическом ряду 331
Ионная полимеризация [25] 336
Литература 339
Приложение 1. *Метод корреляции и метод наименьших квадратов* 341
Метод наименьших квадратов 345
Приложение 2. *Численные значения некоторых величин* 347