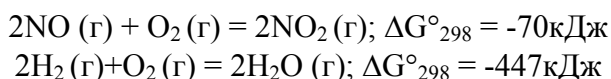


ГЛАВА 5

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

5.1. СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

В гл. 4 был рассмотрен вопрос о принципиальной осуществимости процесса и условиях химического равновесия. Не менее важную проблему составляют закономерности, характерные для скорости процессов. Важно знать не только, какому соотношению реагентов отвечает состояние равновесия, но и как быстро оно достигается. В общем случае нельзя считать, что чем дальше реагенты находятся от состояния равновесия, т. е. чем отрицательнее энергия Гиббса реакции ΔG , тем быстрее будет достигнуто равновесие, т. е. между скоростью достижения равновесия и его положением нет однозначной зависимости. Так, для реакций

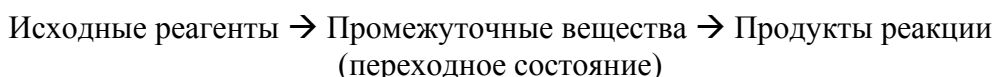


энергия Гиббса меньше у второго процесса, однако первая реакция в отличие от второй протекает очень быстро при обычной температуре.

Если термодинамические данные свидетельствуют о невозможности протекания реакции, т. е. если $\Delta G > 0$, то, разумеется, бессмысленно пытаться реализовать ее при данных условиях. Но и в том случае, когда согласно расчету процесс принципиально осуществим ($\Delta G < 0$), он может протекать не при всех условиях. Так, для процессов горения $\Delta G < 0$, т. е. почти все органические вещества должны окисляться кислородом воздуха, однако растения, животные, уголь и нефть не подвергаются заметному окислению в обычных условиях*.

Исследованием течения реакций во времени занимается химическая кинетика. Под кинетикой в широком смысле понимают учение о скоростях различных процессов (химических реакций, растворения, кристаллизации, парообразования и т. д.) и их механизмах, определяющих скорость процесса.

Ход любой реакции можно представить схемой:



* Разумеется, замедленное протекание процесса или его отсутствие зачастую является фактором положительным. Как правило, желательно, чтобы органические вещества не окислялись, металлы не ржавели, красители не выцветали.

Выявление и учет параметров переходного состояния, не требующихся для вычисления значений ΔH , ΔS , и ΔG процессов, но определяющих скорость, является чрезвычайно сложной проблемой, так как в отличие от исходных реагентов и продуктов реакции промежуточные продукты выделить и изучить зачастую затруднительно. В большинстве случаев объяснение механизма процесса и особенностей промежуточного состояния часто основано на гипотезах.

Химические реакции подразделяют на *элементарные (одностадийные)* и *сложные*. При элементарной реакции в системе протекает только один процесс и уравнение реакции отражает ее механизм. Большинство реакций (в том числе почти все изучаемые в курсе общей и неорганической химии) являются сложными и представляют собой суммарный результат нескольких элементарных процессов; обычная запись этих реакций, как правило, не отражает их реальный механизм. Стадиями реакций могут быть не только химические процессы, но и, например, переход вещества из объема фазы к ее границе, на которой

протекает реакция, или перенос продуктов взаимодействия от этой поверхности в объем. Скорость подобных процессов определяется скоростью диффузии веществ.

Реакция может протекать в объеме фазы (гомогенно) или на границе раздела фаз (гетерогенно). К гомогенным реакциям относятся, например, процессы в растворах, к гетерогенным - реакции на границе газ - твердое вещество.

Число актов взаимодействия, происходящих в единицу времени (для гомогенных реакций - в единице объема, для гетерогенных - на единице поверхности раздела фаз) определяет скорость реакции. Для выражения скорости реакции можно использовать и пропорциональные числу актов величины, например, скорость изменения во времени концентрации реагирующих веществ (концентрацию обычно выражают в моль/л, а время - в секундах). Так как в общем случае концентрации реагирующих веществ непрерывно изменяются, то следует рассматривать мгновенную скорость реакции v , т. е. скорость в данный момент времени τ . Она выражает изменение количества n реагирующих веществ в единицу времени в единице объема V реакционного пространства:

Для гомогенных реакций скорость можно выразить как изменение во времени концентрации:

$$v = \pm \frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{V} \quad (2.38)$$

$$v = \pm dc/d\tau \quad (2.39)$$

где $c = n / V$ - концентрация любого реагента (так как все они связаны стехиометрическими коэффициентами).

Поскольку концентрация исходных веществ убывает ($dc < 0$), а продуктов реакции возрастает ($dc > 0$), то при расчете скорости по изменению концентрации исходных веществ эту производную надо брать с минусом ($dc < 0$, $d\tau > 0$), а по изменению концентрации продуктов реакции - с плюсом ($dc > 0$, $d\tau > 0$).

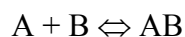
Скорость реакции зависит от многих факторов. На нее влияют природа и концентрация реагентов, давление (для реакций с участием газов), температура, катализатор, примеси и их концентрации, степень измельчения (в реакциях с участием твердых веществ), среда (для реакций в растворах), форма сосуда (для цепных реакций), интенсивность света (для фотохимических реакций), потенциал электродов (для электрохимических реакций), мощность дозы излучения (для радиационно-химических процессов). Лишь некоторые из этих факторов одновременно оказывают влияние на химическое равновесие.

Основными параметрами, которые приходится учитывать при изучении кинетики процессов, являются концентрации (давления) реагентов, температура и действие катализатора.

5.2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

1. Закон действия масс. Основным законом химической кинетики является открытый в 1864-1867 гг. Гульдбергом и Вааге (Норвегия) *закон действия масс* (закон действующих масс), согласно которому скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Такая зависимость скорости реакции от концентрации обусловлена тем, что вероятность столкновения молекул и, следовательно, вероятность их взаимодействия, пропорциональна концентрациям реагентов.

Рассмотрим одностадийную обратимую реакцию, протекающую в гомогенной среде



Предположим, что в закрытом сосуде приведены в соприкосновение вещества А и В. Скорость взаимодействия этих веществ согласно закону действия масс выразится соотношением

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [A] [B], \quad (2.40)$$

где $k_{\text{пр}}$ - коэффициент пропорциональности - константа скорости прямой реакции.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов называют *кинетическим уравнением*. Как только образуются молекулы АВ, начнется обратная реакция со скоростью, равной

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [AB], \quad (2.41)$$

$k_{\text{обр}}$ - константа скорости обратной реакции.

По мере протекания реакции с уменьшением концентрации реагентов А и В и с увеличением концентрации продукта реакции АВ скорость прямой реакции $v_{\text{пр}}$ снижается, а скорость обратной реакции $v_{\text{обр}}$ возрастает. Через некоторое время скорости встречных процессов сравняются $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$. Начиная с этого момента число образовавшихся и распавшихся молекул АВ будет одинаковым, т. е. в системе наступит подвижное (динамическое) равновесие. В соответствии с (2.40) и (2.41)

$$k_{\text{пр}} [A] [B] = k_{\text{обр}} [AB] \quad (2.42)$$

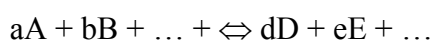
$$(2.43)$$

В уравнения (2.42) и (2.43) в отличие от уравнений (2.40) и (2.41) подставляют не текущие, т. е. мгновенные (переменные), а равновесные концентрации.

Константа скорости данной реакции при фиксированной температуре постоянна, поэтому постоянно и отношение

$$(2.44)$$

представляющее собой константу химического равновесия [см. уравнения (2.28) и (2.43)]. Следует отметить, что для обратимой реакции



общее выражение константы равновесия

формула

не может быть получено на основании соотношений, аналогичных (2.40) и (2.41). Дело в том, что механизм реакции обычно не отражается ее стехиометрическим уравнением. Поэтому для подавляющего большинства реакций (и для всех, когда коэффициенты a, b, \dots велики) кинетические зависимости, т.е. связь между скоростью реакции и концентрацией реагентов, сложны или неизвестны. Однако соотношение (2.28) является справедливым для любых реакций; оно может быть выведено строго методами, изложение которых выходит за рамки данного курса.

В соответствии с первой стадией, лимитирующей скорость всего процесса, разложение оксида азота (V) - это реакция первого порядка, а по числу частиц, участвующих в элементарном химическом акте - это бимолекулярная реакция. Взаимодействие сахара с H₂O протекает при избытке воды, и в связи с ее относительно небольшой молекулярной массой можно пренебречь уменьшением ее концентрации, считая [H₂O] = const, тогда скорость реакции можно записать так:

$$v = k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O] = k_1 [C_{12}H_{22}O_{11}]$$

Полученное уравнение соответствует реакции первого порядка.

Существуют реакции нулевого порядка, например разложение некоторых соединений на поверхности различных веществ, когда скорость разложения не зависит от концентрации соединения в объеме. Некоторые многостадийные процессы, в которых самые медленные стадии имеют разный порядок, но скорости их соизмеримы, представляют собой реакции дробного порядка. Разумеется, ни нулевой, ни дробной молекулярности быть не может, так как она относится к механизму реакции, а не к описываемому ее кинетическому уравнению.

5.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Скорость подавляющего большинства химических реакций при повышении температуры возрастает, причем она очень чувствительна к изменению температуры. Так, осуществить синтез H₂O при 20°C даже с выходом продукта в 15% практически невозможно (на это потребовалось бы 54 миллиарда лет), при 500°C реакция протекает за 5 мин, а при 700°C реакция происходит мгновенно.

Опытные данные свидетельствуют о справедливости приближенного *правила Вант-Гоффа* (1884 г.): при повышении температуры на каждые 10°C скорость гомогенной реакции увеличивается в 2-4 раза.

Правило Вант-Гоффа можно выразить соотношением:

$$(2.46)$$

где v_{T_1} и v_{T_2} - скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ; γ - коэффициент, равный $2 \div 4$.

Значительное ускорение процесса при нагревании, казалось бы, можно объяснить учащением соударений реагирующих частиц. Однако это предположение не подтверждается - скорость движения частиц при повышении температуры на 10°C увеличивается всего лишь на 1-2%. Кроме того, если бы необходимым и достаточным условием протекания реакции являлось лишь соударение частиц, то нельзя было бы объяснить различие в скоростях процессов при одинаковых концентрациях реагентов; было бы непонятно также действие катализатора, его специфичность и другие явления. Если бы каждое столкновение частиц оканчивалось актом взаимодействия, то все реакции протекали бы со скоростью взрыва. Молекулы, содержащиеся в 1 см³ газа, испытывают каждую секунду такое колоссальное число соударений, что ему должна отвечать скорость, превышающая экспериментальную в сотни миллиардов раз. Так, при 101 кПа и 500°C число столкновений в 1 см газа в течение 1 с составляет $\approx 10^{28}$. Этот факт не противоречит обоснованию уравнения вида (2.40), так как число столкновений, приводящих к реакции, пропорционально общему их числу.

Основываясь на факте огромного разрыва между числом молекул, вступающих в реакцию (их принято называть активными), и числом столкновений, а также учитывая характер зависимости скорости реакций от температуры, шведский ученый Аррениус (1889 г.) предложил уравнение, выражающее зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$(2.47)$$

где a и b - постоянные для данного процесса.

На основе молекулярно-кинетической теории с учетом энергии активации (см. ниже) получается следующая температурная зависимость скорости реакции (другая форма уравнения Аррениуса):

$$k = Ae^{-E/(RT)} \quad (2.48)$$

где A - предэкспоненциальный множитель или фактор частоты (эффективных столкновений молекул); e - основание натуральных логарифмов; E - энергия активации.

Для объяснения природы активных молекул можно применить закон распределения скоростей Максвелла. Этот закон характеризует распределение молекул по их скоростям при данной температуре. В качестве примера на рис. 2.13 приведены кривые распределения для $N_2O_5(g)$, показывающие взаимосвязь скорости молекул и содержания их с определенным интервалом скорости (в данном случае от u до $u + 0,01$ м/с). Каждая изотерма круто поднимается и, пройдя через максимум, медленно опускается, асимптотически приближаясь к оси абсцисс. При больших значениях u кривая практически сливается с осью абсцисс (для $u > 1000$ м/с кривые даны в огромном увеличении по оси ординат, правая часть рисунка). Максимумы на изотермах отвечают наиболее вероятной скорости молекул при данной температуре. Площадь под каждой кривой пропорциональна общему числу молекул; заштрихованная часть площади пропорциональна числу молекул, скорость которых при 300 К лежит в пределах от 1350 до 1500 м/с.

Так как скорости молекул связаны с их кинетической энергией, то и их энергетический спектр должен иметь вид, аналогичный кривым распределения скоростей молекул (рис. 2.14). Площадь под кривой рис. 2.14 (в отличие от рис. 2.13) не пропорциональна, а равна общему числу частиц.

Реакционноспособными являются лишь те частицы, энергия которых выше некоторой величины, ей соответствует порог скорости u_E . Согласно изложенным представлениям, *энергия активации* - это та минимальная избыточная (по сравнению со средней) энергия теплового движения некоторых молекул в реакционной смеси, благодаря которой при столкновении молекул возможно химическое взаимодействие. Доля активных молекул в реакционной смеси обычно очень мала.

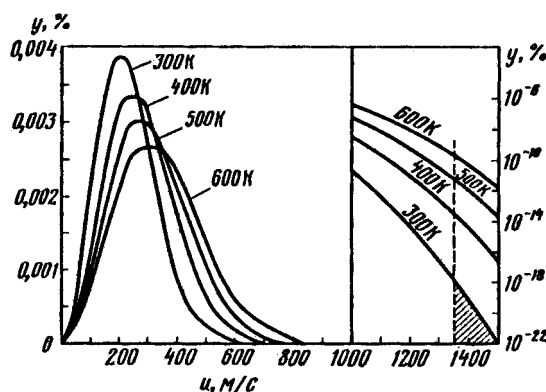


Рис. 2.13. Кривые распределения скоростей молекул N_2O_5 (г) при различных температурах: y - содержание молекул, скорость которых лежит в пределах между u и $u + 0,01$ м/с

Общее число частиц N и число реакционноспособных молекул N_E соответственно равно

$$(2.49)$$

Число N_E графически выражается заштрихованной (под одной из кривых) на рис. 2.14 площадью. Отношение этой площади ко всей площади под кривой равно доле активных молекул. Следовательно, величина N_E/N характеризует реакционную способность рассматриваемой совокупности частиц.

Из рис. 2.14 видно, что доля активных молекул быстро растет с повышением температуры, это обуславливает аналогичную температурную зависимость скорости реакции. В соответствии с уравнением (2.48) и рис. 2.14 большую скорость имеют те реакции, для которых мала энергия активации (при одинаковых значениях температуры, концентрации реагентов и предэкспоненциального множителя A).

Поскольку в химических реакциях происходит разрыв одних связей и образование других, можно предположить, что энергия активации равна энергии разрыва химической связи. Однако результаты измерения энергии активации показывают, что она всегда меньше энергии связи. Для создания возможности протекания реакции нет необходимости в полном разрыве связей атомов в молекуле, нужно только их несколько ослабить. Такое «расшатывание» связей происходит при образовании неустойчивого промежуточного соединения - *активированного комплекса*.

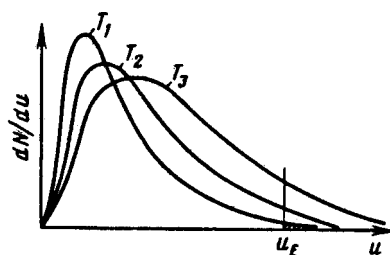


Рис. 2.14. Кривые распределения молекул по их кинетической энергии при разных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$)

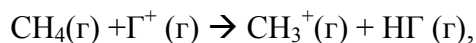
Разность между энергией активированного комплекса и средней энергией исходных молекул и есть энергия активации. Природа этой энергии была объяснена Лондоном (1928 г.) на основе метода валентных связей. Энергетический барьер создается в результате взаимного отталкивания химически не соединенных атомов (см. разд. 2.5). Переходное состояние, т. е. образование активированного комплекса, является неустойчивым, поэтому оно не может быть отождествлено с химическим соединением в обычном понимании (к нему неприменимы в полной мере такие понятия, как валентные углы, межатомные расстояния и т. д.).

Образование переходного состояния - энергетически более выгодный процесс, чем полный распад вступающих в реакцию молекул (для большинства процессов энергия активации несколько меньше энергии диссоциации наименее прочной связи в молекулах исходных веществ). Поэтому образование активированного комплекса характерно для подавляющего большинства процессов.

Поскольку энергия активации - это тот энергетический барьер, который отделяет активированный комплекс от вступающих в реакцию веществ, очевидно, что разность энергий активации прямой ($E_{пр}$) и обратной ($E_{обр}$) реакций равна тепловому эффекту:

$$\Delta H = E_{пр} - E_{обр}. \quad (2.50)$$

Если $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс), то $E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}} > 0$, т.е. $E_{\text{пр}} > E_{\text{обр}}$, если $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), $E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}} < 0$, т.е. $E_{\text{пр}} < E_{\text{обр}}$. На рис. 2.15 в качестве примера показаны схемы протекания реакций метана с галогенид - ионами. Ось ординат характеризует энтальпию системы H , ось абсцисс - реакционный путь, приближенно соответствующий времени, отсчитанному от начального момента, когда частицы не взаимодействуют. Уменьшение реакционной способности при переходе от F^- к Cl^- обуславливает увеличение энергии активации E в процессе



а уменьшение прочности связи в ряду $H-F$, $H-Cl$, $H-Br$ приводит к переходу от экзотермических процессов (а) и (б) к эндотермическому процессу (в). Видно также, что значение ΔH реакции, характеризующее термодинамику процесса, не зависит от энергии активации, определяющей кинетику процесса.

Естественно, что превращение активированного комплекса в продукты реакции во всех случаях является экзотермическим процессом.

Значение энергии активации легко определить на основании уравнения (2.47) по тангенсу угла наклона прямой $\ln k - T^{-1}$ равному $-E/R$. Для подавляющего большинства процессов энергия активации лежит в пределах от 50 до 250 кДж/моль, лишь для реакций с участием атомов и радикалов (в соответствии с большей их реакционной способностью) она меньше 50 кДж/моль и может составлять даже несколько кДж/моль, а для взаимодействия ионов близка к нулю.

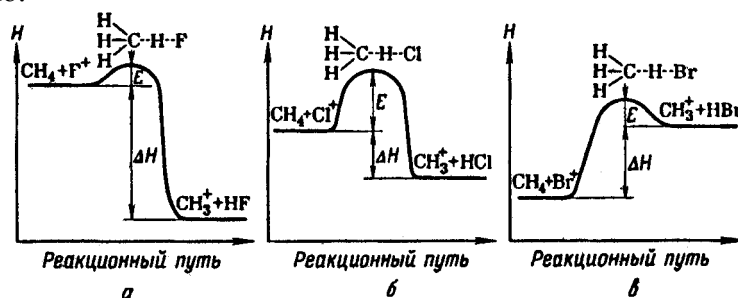


Рис. 2.15. Схема протекания процессов $CH_4(g) + \Xi^-(g) \rightarrow CH_3^-(g) + H\Xi(g)$; $\Xi = F(a), Cl(б), Br(в)$

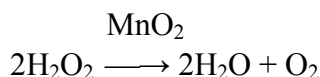
Таблица 2.6. Энергия активации некоторых реакций

Реакция	E , кДж	Реакция	E , кДж
$\cdot CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H\cdot$	42	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	184
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	335	$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	326
$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$	190	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	111

Энергия активации некоторых реакций приведены в табл. 2.6. Следует отметить, что хотя скорость реакции сильно зависит от температуры, однако с увеличением скорости прямой реакции растет и скорость обратной реакции, поэтому константа равновесия в отличие от констант скоростей $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ [см. уравнение (2.44)] меняется сравнительно мало. Колебание величины энергии активации для различных реакций в не очень больших пределах означает и сравнительно небольшое варьирование температурного коэффициента скоростей реакций, что отвечает правилу Вант-Гоффа. Из уравнения (2.48) следует также, что чем больше энергия активации, тем значительнее влияние температуры на скорость реакции. С другой стороны, малое изменение энергии активации вызывает сильное изменение скорости процесса.

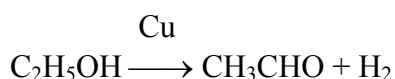
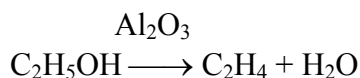
5.4. КАТАЛИЗ

Основные понятия. Вещество, которое увеличивает скорость реакции, само оставаясь по окончании реакции химически неизменным, называется *катализатором**. Например, добавление в качестве катализатора небольшого количества диоксида марганца MnO_2 к пероксиду водорода H_2O_2 вызывает его бурное разложение:



Катализатором может служить один из продуктов реакции (*автокатализ*). Огромное практическое значение катализаторов обусловлено возможностью быстро, без затраты энергии получать в больших количествах разнообразные вещества.

В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, т. е. равномерно ли он распределен в реакционном объеме, или образует самостоятельную фазу, различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. При гетерогенном катализе ускорение процесса обычно связано с каталитическим действием поверхности твердого тела (катализатора). В качестве катализатора при гетерогенном катализе часто применяют переходные металлы и их оксиды. Катализаторами при гомогенном катализе обычно служат кислоты, основания, соли и прежде всего соли d-элементов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др.). Катализаторы отличаются избирательностью (селективностью) действия. Так, на оксиде алюминия при 350-360°C происходит дегидратация этанола, а в присутствии меди при 200-250°C - его дегидрирование:



В отсутствие катализатора обе реакции протекают параллельно.

* Термин «катализ» ввел шведский химик Берцелиус (1836 г.).

Катализатор не влияет на истинное химическое равновесие, т. е. не меняет константу равновесия и равновесные концентрации. В равной степени он ускоряет и прямую, и обратную реакции. Если повышение температуры не только увеличивает скорость процесса, но и смещает равновесие, то катализатор лишь изменяет время его достижения, оно тем меньше, чем активнее катализатор.

Наличие в зоне реакции посторонних веществ оказывает различное влияние на катализатор: одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора, третьи ослабляют или вообще прекращают. Вещества, усиливающие действие катализаторов, называются *проторами*, или *активаторами*. Так, небольшая добавка сульфатов щелочных металлов в сотни раз повышает активность V_2O_5 - катализатора окисления SO_2 в SO_3 .

Некоторые вещества в очень малых количествах способны снижать или даже полностью подавлять активность катализаторов (отравление катализаторов). Это так называемые *каталитические яды*. Например, кислород и его соединения, вызывают обратимое отравление железного катализатора при синтезе NH_3 ; активность этого катализатора восстанавливается под действием тщательно очищенной свежей смеси азота и водорода. Сера и ее соединения вызывают необратимое отравление катализатора при синтезе NH_3 ; восстановить его активность действием свежей смеси $N_2 + H_2$ не удастся.

Активность катализатора очень зависит от методики его приготовления. Чем более пористой, неустойчивой и большой получается поверхность катализатора, тем выше его активность. При низкотемпературном режиме приготовления катализатора его частицы не могут перегруппировываться в устойчивые формы и катализатор получается высокоактивным.

2. Элементы теории катализа. Действие катализатора основано на том, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных продуктов и тем самым направляет процесс по новому реакционному пути. Сложные каталитические процессы протекают по нескольким направлениям с образованием различных продуктов, но в любом случае должно соблюдаться термодинамическое условие $\Delta G < 0$ (конечно, не обязательно ускоряется именно тот процесс, для которого величина ΔG наиболее отрицательна). О промежуточных соединениях обычно судят по косвенным признакам, непосредственно определить эти соединения удастся лишь в редких случаях (например, путем спектрального анализа). Действие катализатора в основном объясняется тем, что он, меняя механизм процесса, снижает энергию активации.

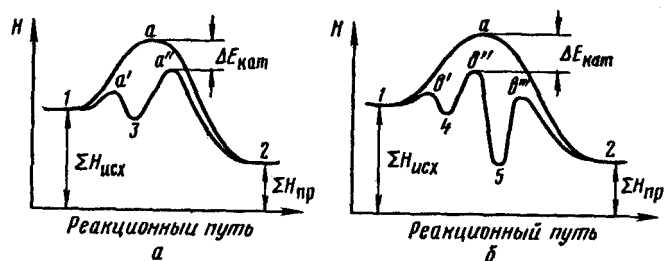
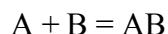


Рис. 2.16. Влияние катализатора на протекание реакции при гомогенном (а) и гетерогенном (б) катализе: 1 - исходные вещества; 2 - конечные продукты; 3 - промежуточное соединение; 4 - адсорбированные исходные вещества; 5 - адсорбированные продукты реакции; а' - активный комплекс, состоящий из катализатора и одного из реагентов; а'' - активный комплекс, состоящий из промежуточного соединения и другого реагента; в' - активные молекулы исходных веществ; в'' - активный комплекс; в''' - десорбированные продукты

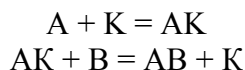
На рис. 2.16 схематически показано изменение энергии реакционной системы при бескаталитическом и каталитическом путях реакции. Снижение энергии активации в присутствии катализаторов $\Delta E_{кат}$ тем значительнее, чем активнее катализатор. Так, энергия активации реакции $2HI = H_2 + I_2$ снижается при введении в систему золота со 1,84 до 105 кДж, а в присутствии более активного катализатора - платины - до 69 кДж.

Разберем механизм действия катализаторов.

Установлено, что в условиях гомогенных реакций катализатор образует в той же фазе промежуточные реакционноспособные продукты. Гомогенная реакция, медленно протекающая в отсутствие катализатора

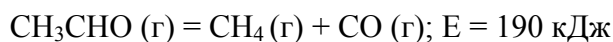


с участием катализатора К происходит в две быстро протекающие стадии

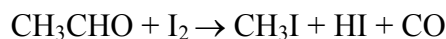


В результате этих стадий последовательно образуются частицы промежуточного соединения АК (затем активный комплекс АКК) и конечные продукты с регенерацией катализатора. Примером такого катализа может служить реакция разложения уксусного альдегида в газовой фазе, ускоряемая в присутствии паров иода:

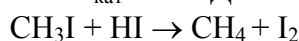
без катализатора



с участием катализатора

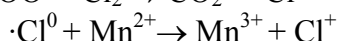
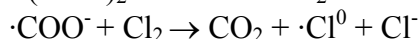
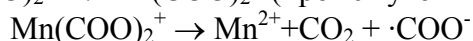
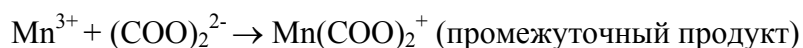


$$\Delta E_{\text{кат}} = 54 \text{ кДж}$$



При введении катализатора реакция ускоряется в 10^5 раз. Величина $\Delta E_{\text{кат}}$ - это разность между энтальпией образования активированного комплекса, содержащего катализатор (точка a'' , см. рис. 2.16а), и энтальпией образования активированного комплекса, в состав которого входят только исходные вещества (точка a).

Катализ окислительно-восстановительных реакций, катализируемых ионами d-элементов, осуществляется за счет попеременного окисления и восстановления иона d-элемента. Например, при окислении оксалат - ионов $(\text{COO})_2^{2-}$ хлором в присутствии Mn^{2+} , который окисляется хлором до Mn^{3+} и далее служит катализатором, происходят реакции:



Более сложен механизм гетерогенного катализа. В этом случае существенную роль играет поглощение поверхностью катализатора реагирующих частиц. Процесс протекает также в несколько стадий. Начальными стадиями являются диффузия частиц исходных реагентов к катализатору и адсорбция (поглощение) частиц его поверхностью (активированная адсорбция). Последний процесс вызывает сближение реагирующих молекул и повышение их химической активности, при этом под влиянием силового поля поверхностных атомов катализатора изменяется электронная структура молекул и, как следствие, понижается активационный барьер. Далее на катализаторе осуществляется химическое взаимодействие и продукты в результате диффузии переходят с поверхности катализатора в объем реакционной системы. Наиболее медленная из указанных стадий определяет скорость процесса в целом. Путь протекания гетерогенного каталитического процесса схематически изображен на рис. 2.16б.

Адсорбция на катализаторе исходных веществ, протекание которой требует энергии активации, отвечающей возрастанию энтальпии на участке 1 - a , приводит к энергетическому уровню 4. На катализаторе образуется активный комплекс (процесс 4 - a''). Затем образуются продукты реакции (процесс a'' - 5), также адсорбированные на катализаторе, которые покидают поверхность катализатора (десорбция отвечает участок кривой 5 - a''' - 2).

Таким образом, и в гетерогенном катализе ускоряющее действие катализатора связано с тем, что реагирующие вещества образуют промежуточные соединения, что приводит к снижению энергии активации.

Процесс формирования промежуточных поверхностных соединений происходит на активных участках катализатора (*активные центры*). Активные центры составляют весьма небольшую долю всей поверхности катализатора. Это подтверждается действием

каталитических ядов, блокирующих активные центры: ничтожное количество их уменьшает активность катализатора или «выводит из строя» большие его массы. Путем дозировки каталитического яда и измерения снижения каталитической активности можно даже определить число активных центров на поверхности катализатора.

Для увеличения поверхности катализатора, и тем самым, числа активных центров его тонко измельчают. Чтобы частицы катализатора не уносились потоком реагентов и не создавали большого сопротивления прохождению газообразной реакционной смеси, его наносят (осаждают) на инертный носитель с развитой поверхностью (силикагель, асбест, пемза и т. д.).

Активность катализаторов обуславливается не только наличием активных центров, но и их числом и характером расположения. Чем больше геометрическое соответствие между расположением атомов в молекулах исходных веществ и расположением активных центров на поверхности катализатора, тем активнее катализатор. Геометрическое соответствие проявляется в близости значений межатомных расстояний в кристаллической решетке катализатора и молекулах реагентов, а также в сходном расположении атомов в решетке и в молекулах, что обеспечивает интенсивное взаимодействие реагента с катализатором. Если число активных центров или же их расположение (по их рисунку или по расстояниям между ними) не соответствует структуре молекул реагирующих веществ, процесс ускоряться не будет. Роль промоторов сводится главным образом к «доукомплектованию» активных центров.

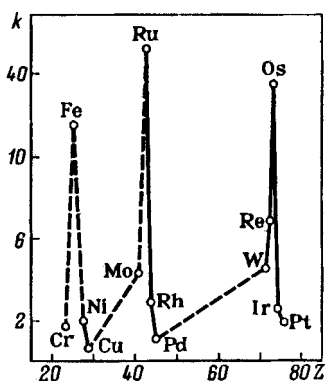


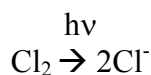
Рис. 2.17. Характер изменения каталитической активности k в ряду некоторых d-элементов (для процесса разложения аммиака при 800°C и 101 кПа). Z - порядковый номер элемента

Вопрос о природе (строении) активных центров находится в стадии изучения и является предметом научных дискуссий. Единой теории катализа, а поэтому и критерия подбора гетерогенных катализаторов, еще не разработано. Все же в представлениях о механизме катализа достигнуты большие успехи, позволившие выдвинуть некоторые общие принципы выбора катализаторов для различных типов реакций. Так, во многих случаях определяющим фактором в подборе катализаторов является положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. На рис. 2.17 представлены результаты изучения относительной каталитической активности металлов четвертого - шестого периодов в реакции разложения аммиака. Представленный график показывает периодичность изменения каталитических свойств с максимумами активности у железа и его аналогов у рутения и осмия.

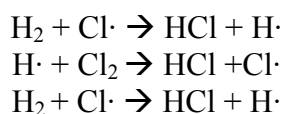
5.5. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Среди химических процессов очень распространены цепные реакции. Эти реакции вызываются свободными радикалами, под действием которых неактивные молекулы превращаются в активные. Теория цепных реакций создана трудами акад. Н. Н. Семенова, Хиншельвуда (Англия) и других ученых.

Различают два типа цепных реакций - протекающие с неразветвленными и с разветвленными цепями. Примером реакции первого типа служит фотохимический синтез хлороводорода. Формирование цепи начинается с образования радикалов*:

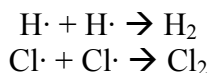


Развитие цепи представляет собой чередующиеся процессы:



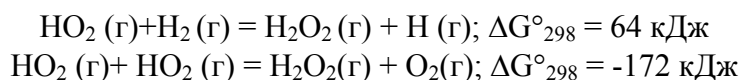
* Под действием кванта света диссоциируют молекулы хлора, а не водорода (энергия диссоциации Cl_2 и H_2 составляет соответственно 243 и 436 кДж/моль).

Обрыв цепи происходит в результате реакции рекомбинации:



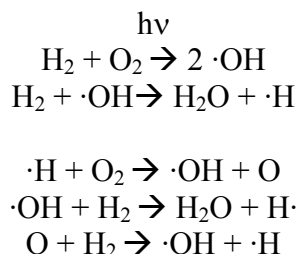
Обобщим этот пример. Пусть за счет внешней энергии (свет, электрический разряд, нагревание, α -, β - или γ -излучение, электронный удар) образуются свободные радикалы или атомы, обладающие ненасыщенными валентностями. Они взаимодействуют с исходными молекулами, причем в каждом процессе на стадии развития цепи снова образуется новая активная частица. Путем попеременного повторения одних и тех же элементарных процессов происходит распространение реакционной цепи. Ее длина может быть очень большой (в приведенном примере каждый поглощенный квант света вызывает образование до 100000 молекул HCl). Столкновение двух одинаковых радикалов при условии, что выделяющаяся при этом энергия может быть отдана третьему телу, приводит к обрыву цепи. Причиной обрыва цепи может служить не только рекомбинация свободных радикалов, но и захват их стенкой реакционного сосуда, взаимодействие радикала с примесями (если они не служат источником свободных радикалов), а также образование малоактивного радикала (обрыв в объеме).

Скорость цепной реакции очень чувствительна к наличию посторонних частиц и к форме сосуда. Так, при содержании в смеси хлора с водородом долей процента кислорода длина цепи уменьшается в сотни раз. Атом H , легко реагируя с O_2 , образует малоактивный радикал HO_2 , не способный вступать в реакцию с H_2 , приводящую к регенерации атома водорода, $\Delta G^\circ > 0$, а радикалы HO_2 могут взаимодействовать между собой:



Примерами процессов с неразветвленными цепями служат также реакции хлорирования углеводородов, в частности, метана, разложения органических соединений, например уксусного альдегида, полимеризации, например хлоропрена.

Процессы с разветвленными цепями отличаются от рассмотренных тем, что в них единичная реакция одного свободного радикала приводит к образованию более чем одного свободного радикала. Один из них продолжает цепь, а другой - начинает новую. Примером процессов этого типа является взаимодействие водорода с кислородом, которое при определенных условиях протекает так:



Образующиеся радикалы $\text{H}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$ обеспечивают развитие неразветвленной цепи, а атом кислорода, обладающий двумя свободными валентностями, образует два добавочных радикала, вызывающих разветвление цепи - так получается огромное число свободных радикалов. Этим рассматриваемые реакции отличаются от процессов первого типа, в которых концентрации радикалов невелики. «Размножение» радикалов приводит к лавинообразному течению процесса, которое может вызвать взрыв. Однако и в этих процессах происходит обрыв цепей. Причем лишь в том случае, если темп разветвления опережает темп обрыва, скорость процесса бурно увеличивается.

Скорость разветвления цепи определяется числом столкновений реакционноспособных частиц с молекулами исходного вещества, т. е. пропорциональна концентрации вещества и объему сосуда. Общая скорость стадии обрыва цепи складывается из скорости этого процесса с участием частиц примесей (она пропорциональна концентрации последних) и скорости обрыва реакции вследствие соударений частиц со стенками (пропорциональна поверхности сосуда). Из этого следует, что при некоторых предельных (критических) условиях (давление, температура и др.) возможен внезапный переход от медленного течения процесса к взрыву. Чем меньше скорость разветвления цепи, тем менее резок этот переход. Для предотвращения взрывоподобного сгорания моторных топлив в них вводят антидетонаторы - тетраэтилсвинец и другие вещества. Они взаимодействуют с активными частицами (атомами и радикалами), в результате чего усиливается обрыв цепей и процесс сгорания топлива протекает спокойно.