

Глава III

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ*

1. ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

Химические свойства атомов и молекул, выражающиеся в их способности вступать во взаимодействие друг с другом, обусловлены состоянием имеющихся в них электронов. В более простых случаях реагирующих атомов главную роль в химическом взаимодействии играют валентные электроны внешних оболочек. Если при взаимодействии атомных орбиталей двух сближающихся атомов возникает связывающая молекулярная орбиталь, то это эквивалентно образованию химической связи и образованию устойчивой молекулы с минимумом внутренней энергии (см. также гл. I).

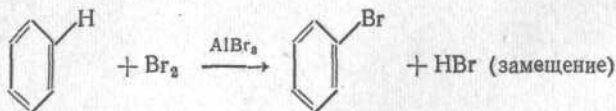
Химические реакции в первом приближении можно охарактеризовать как процессы, при которых происходит перераспределение электронов внешних оболочек. Направление реакции существенно зависит от распределения электронов в реагирующих молекулах. Совокупность факторов, управляющих распределением электронной плотности и возможностью образования новой, более стабильной системы, обладающей минимальной потенциальной энергией, в конечном счете обуславливает протекание химической реакции, является ее движущей силой.

2. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

Органические реакции можно подразделить на четыре основных типа: 1) замещение; 2) присоединение; 3) отщепление; 4) перегруппировка.

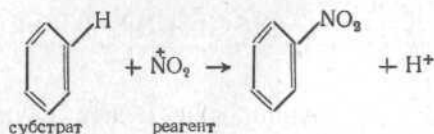
Иногда сложная суммарная реакция может включать несколько типовых реакций, однако отдельные стадии суммарной реакции всегда можно отнести к одному из перечисленных типов.

Названия реакций говорят сами за себя. Так, типичной реакцией замещения является превращение бензола в бромбензол, при которой происходит замещение водорода на бром:

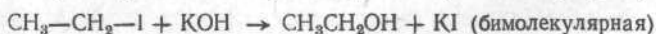
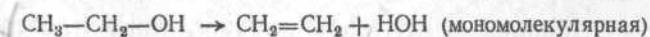


* Более подробно с вопросами кинетики можно ознакомиться в кн. Р. Бреслоу, «Механизм органических реакций». «Мир», 1968.

Если реагент с электронным дефицитом проявляет сродство к субстрату с избытком электронов, он является «электрофильным» («любящим электроны»), а реакцию называют *электрофильной реакцией* (см. гл. IX):



Наконец, можно классифицировать реакции, основываясь на том, сколько молекул участвует в стадии, определяющей скорость реакции (самой медленной стадии). Согласно этому принципу различают мономолекулярные реакции, бимолекулярные и т. д.:



В результате можно представить следующую общую формальную схему классификации реакций.

I. По направлению реакции:

- 1) реакции присоединения;
- 2) реакции отщепления (элиминирования);
- 3) реакции замещения;
- 4) реакции перегруппировки.

II. По реагирующим частицам:

- 1) гетеролитические (полярные, ионные) реакции:
 - а) нуклеофильные реакции,
 - б) электрофильные реакции,
- 2) гомолитические (радикальные) реакции.

III. По числу молекул, участвующих в элементарной стадии, определяющей скорость всей реакции:

- 1) мономолекулярные реакции;
- 2) бимолекулярные реакции;
- 3) реакции, в которых участвует более двух молекул.

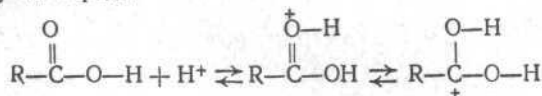
3. МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Механизм реакции описывает последовательность всех элементарных изменений, происходящих с реагирующими молекулами в процессе химической реакции. Механизм реакции — это детально расчлененный путь, по которому протекает реакция. Чтобы знать механизм реакции, необходимо знать состояние реакционного комплекса на всем протяжении реакции. Должна быть известна также природа взаимодействия между реагирующими атомами, энергия системы на всем пути реакции и скорость происходящих изменений. Этот объем информации значительно больше того, что известно до настоящего времени даже о простых реак-

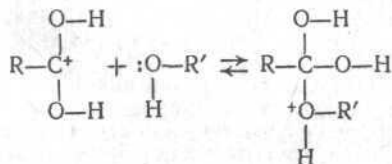
циях, поэтому задачу установления механизма реакции обычно ограничивают более простыми требованиями.

В простейшем случае механизм должен объяснить образование всех продуктов реакции, в частности должна быть объяснена стереохимия реакции (см. гл. XX). Для доказательства предложенного механизма реакции часто пользуются методом меченых атомов. В качестве примера можно рассмотреть этерификацию карбоновых кислот.

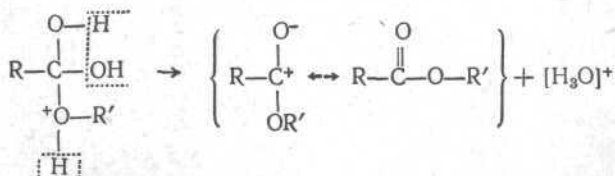
Первой стадией этерификации карбоновых кислот, как и гидролиза (сложных эфиров) катализируемой кислотами, является присоединение протона к карбонильному атому кислорода:



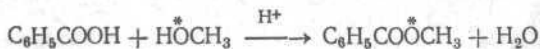
Вслед за этим к образовавшемуся карбкатиону* присоединяется за счет свободной пары электронов на атоме кислорода молекула спирта. В результате образуется новый катион с положительным зарядом на атоме кислорода:



Последний стабилизируется путем отщепления молекулы воды и протона с образованием сложного эфира карбоновой кислоты:



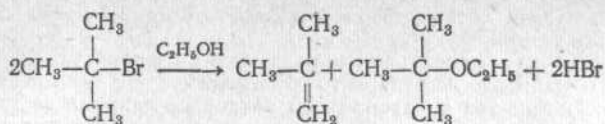
Этот механизм реакции удалось подтвердить, применив в катализируемой кислотами этерификации метиловый спирт с изотопом кислорода ^{18}O (O*):



Образовавшаяся молекула воды содержала атом кислорода из гидроксильной группы кислоты.

Если в механизме предполагается образование каких-то промежуточных частиц, то желательно, чтобы их наличие можно было доказать химическим или физическим методами. Однако в любом случае предполагаемое промежуточное соединение должно приводить к образованию наблюдаемых продуктов. Если это не так, то данный механизм неприемлем. Так, *трет*-бутилбромид при нагревании в присутствии этанола превращается в смесь *трет*-бутилэтилового эфира и изобутилена. Можно предположить, что изобутилен мог образоваться из *трет*-бутилэтилового эфира при отщеплении молекулы этилового спирта, или что *трет*-бутилэтиловый эфир образовывался из изобутилена при присоединении молекулы спирта. Однако в условиях реакции *трет*-бутилэтиловый эфир не превращается в изобутилен (и наоборот): образование эфира и изобутилена — две независимо протекающие реакции и, следовательно, эфир не может являться промежуточным соединением при образовании олефина:

* Карбкатионом называется форма молекулы, несущая положительный заряд на атоме углерода.



Механизм должен объяснять также влияние изменения условий реакции, например изменения растворителя или температуры, а также введения добавок катализаторов, на характер продуктов и скорость реакции.

4. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ. СКОРОСТЬ, ПОРЯДОК И МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

Исследование хода реакции во времени представляет собой один из важнейших способов выяснения ее механизма.

Кинетикой называется учение о скорости химических реакций.

Скорости гомогенных реакций зависят от многих факторов: природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, давления, присутствия катализаторов. Задача кинетики состоит в выяснении роли этих факторов и в установлении механизма реакций.

Основной характеристикой в химической кинетике является *скорость реакции*, определяемая количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема. В общем случае скорость реакции меняется с течением времени и поэтому правильно определять ее как производную от концентрации реагирующего вещества по времени (при постоянном объеме системы):

$$v = - \frac{dc}{d\tau} \quad (1)$$

где v — скорость*; c — концентрация реагирующего вещества; τ — время.

С течением времени концентрация реагирующих веществ уменьшается, поэтому перед производной ставят знак минус, так как скорость реакции есть величина положительная. Если выразить скорость через концентрацию одного из продуктов реакции, то

$$v = \frac{dx}{d\tau}$$

где x — концентрация продукта реакции.

Скорость химической реакции, по закону действия масс, пропорциональна концентрации реагирующего вещества в данный момент времени. Так, например, для процесса $A \rightarrow B$ скорость реакции может быть выражена следующим кинетическим уравнением:

$$v = - \frac{dc_A}{d\tau} = kc_A \quad (2)$$

где c_A — концентрация вещества A в данный момент; k — константа скорости реакции, т. е. скорость, отнесенная к концентрации, равной единице.

При взаимодействии одновременно двух или более веществ, например



скорость реакции можно выразить через производную от c_A или от c_B . Однако следует иметь в виду, что, если реагирующие вещества имеют различные стехиометрические коэффициенты, выбор производной может повлиять на величину кон-

* Размерность скорости реакции — моль/л · мин.

станты скорости. Так, для реакции $A + 2B \rightarrow E$ скорость может быть выражена через концентрации реагирующих веществ двумя способами:

$$v_A = -\frac{dc_A}{d\tau} \quad (3)$$

или

$$v_B = -\frac{dc_B}{d\tau} \quad (4)$$

Но из стехиометрического уравнения следует, что на 1 моль прореагировавшего вещества А приходится 2 моля прореагировавшего вещества В. Поэтому скорости, записанные уравнениями (3) и (4), не равны друг другу; скорость, определенная по изменению d_A , вдвое меньше, чем скорость, найденная по изменению c_B :

$$-2 \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} \quad (5)$$

или, используя уравнение (2),

$$2k_A = k_B.$$

В зависимости от числа реагирующих молекул (частиц), участвующих в элементарном акте реакции, различают мономолекулярные (одномолекулярные), бимолекулярные реакции и т. д. Таким образом, если в стехиометрическом уравнении реакции в левой части приведена только одна молекула вещества, то реакция называется мономолекулярной:



Реакциями такого рода являются всевозможные процессы распада молекулы на более простые составные части (термическая диссоциация, реакции изомеризации), например



Если в левой части стехиометрического уравнения реакции приведены две молекулы, например $2A \rightarrow B$ или $A + B \rightarrow E$, то такая реакция называется бимолекулярной, например



Во всех случаях число молекул образующихся продуктов реакции не имеет значения, так как молекулярность определяется только стехиометрическим числом молекул реагирующих веществ.

Очень важной характеристикой процесса является *порядок реакции*.

Порядок реакции определяется экспериментально из кинетического уравнения реакции и равен сумме показателей степеней при концентрациях в этом уравнении. Реакции могут быть нулевого, первого, второго и третьего (не выше), а также дробного порядка. Дробный порядок характерен для сложных реакций, протекающих через какие-то промежуточные стадии. В реакциях нулевого порядка скорость реакции постоянна во времени ($v = \text{const}$).

Порядок и молекулярность реакции совпадают только для простых реакций, протекающих в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением. В подавляющем большинстве случаев молекулярность и порядок не совпадают. Объясняется это тем, что стехиометрическое уравнение реакции описывает процесс в целом и не отражает истинного механизма реакции, протекающей, как правило, через ряд последовательных стадий.

Чтобы установить зависимость между концентрациями реагентов и скоростью реакции, проводят экспериментальные измерения при постоянной температуре.

Рассмотрим в качестве примера реакцию гидролиза бромистого этила под действием едкого кали:



Можно провести реакцию при очень большом избытке C_2H_5Br (в этом случае изменением его концентрации пренебрегают) с изменением концентрации $NaOH$. В этом случае при увеличении c_{NaOH} вдвое скорость образования $NaBr$ увеличивается тоже вдвое, при увеличении концентрации $NaOH$ втрое скорость тоже увеличивается втрое и т. д. Следовательно, скорость реакции пропорциональна концентрации $NaOH$:

$$v_1 = \frac{d[NaBr]}{dt} = k_1 [NaOH]$$

Так как в выражение для скорости концентрация $NaOH$ входит в первой степени, то считают, что это реакция первого порядка относительно $NaOH$.

Проводя реакцию в большом избытке $NaOH$, но меняя концентрацию C_2H_5Br , находим, что скорость образования $NaBr$ также пропорциональна концентрации C_2H_5Br :

$$v_2 = \frac{d[NaBr]}{dt} = k_2 [C_2H_5Br]$$

Следовательно, эта реакция и относительно C_2H_5Br также первого порядка.

Общая скорость реакции пропорциональна изменению концентрации как $NaOH$, так и C_2H_5Br : $v = k[NaOH][C_2H_5Br]$.

Общим порядком реакции является сумма парциальных порядков реакции по отношению ко всем реагентам. В данном случае общий порядок реакции равен 2, так как парциальные порядки по $NaOH$ и C_2H_5Br равны 1.

5. ЭНЕРГЕТИКА РЕАКЦИИ. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В основе теории химической кинетики лежит представление о так называемых *активных молекулах*. В химической кинетике для теоретического расчета констант скоростей используются два метода: метод соударений и метод переходного состояния. Оба метода друг другу не противоречат, а представляют собой лишь разные способы теоретического обоснования одного и того же явления.

Метод соударений. Рассмотрим сущность теории активных соударений. Для бимолекулярных реакций кинетическое уравнение имеет вид

$$v = kc_1c_2.$$

Это соотношение оправдано кинетическими представлениями, по которым для начала реакции необходимо столкновение реагирующих молекул. Число столкновений пропорционально концентрации веществ, соответственно с ростом числа столкновений растет и скорость реакции.

Однако химическая реакция всегда протекает со значительно меньшей скоростью, чем это соответствует теоретически возможному числу столкновений молекул. Например, при разложении HI в определенных условиях возможно $2 \cdot 10^{17}$ столкновений молекул в секунду, но лишь одно из них приводит к образованию H_2 и I_2 .

Кроме того, для ряда реакций замечено, что при обычной температуре реагенты могут находиться в соприкосновении без взаимодействия неопределенно долгое время.

И, наконец, число соударений пропорционально квадратному корню из температуры, а скорость реакции растет несравненно быстрее.

Все эти факты находят объяснение в *теории активации*. В ее основе лежит положение, что реагируют лишь те молекулы, энергия которых не ниже некоторого предела E , называемого *энергией активации*. Такое утверждение понятно, так как реакции должно предшествовать ослабление или разрушение химических связей в реагирующих молекулах, на что требуется затрата энергии. Величина энергии активации определяется природой реагирующих веществ. На рис. 35 изображены энергетические кривые реакции (по оси ординат отложена энергия

рассматриваемой системы молекул, а по оси абсцисс — ход реакции)*. Если прямая реакция (переход из состояния I в состояние II) является экзотермической, то общий запас энергии продуктов реакции меньше, чем у исходных веществ. Система в результате реакции перешла на более низкий энергетический уровень. Разность уровней I и II равна тепловому эффекту реакции \bar{Q} .

Уровень K определяет тот наименьший запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновения могли привести к химическому взаимодействию. Разность между уровнем K и уровнем I представляет собой энергию активации E_1 прямой реакции, а разность между уровнями K и II — энергию активации E_2 обратной реакции. Таким образом, на пути из исходного состояния в конечное система должна перейти через своего рода энергетический барьер. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым избытком энергии, могут преодолеть этот барьер и вступить в химическое соединение. Число их, согласно закону распределения Максвелла—Больцмана, тем больше, чем меньше величина энергетического барьера, т. е. энергии активации.

Основным источником активации является большая кинетическая энергия молекул. За счет столкновения движущихся молекул энергия между ними может перераспределяться, что вызывает появление молекул с энергией, большей E . Чем выше температура, тем больше скорость молекул и их кинетическая энергия, тем больше число эффективных столкновений. Молекулы или атомы могут переходить в возбужденное (активированное) состояние также в результате поглощения валентными электронами световой энергии, радиации и т. д.

Метод переходного состояния. Имеется и другой подход к теории скоростей реакций, который значительно удобнее при рассмотрении реакций в растворах. И в этом случае исходным является положение, что частицы должны преодолеть некоторый энергетический барьер для того, чтобы прореагировать. При этом подходе исключается особое рассмотрение столкновений и, таким образом, энергетический барьер формально не связан с вероятностью успешного столкновения. Вместо этого считают, что энергия активации определяет положение равновесия между исходными веществами и продуктами реакции.

Рассмотрим схематически механизм соударения двух частиц в реакции



При достаточном сближении атома A с молекулой BC начинает ослабляться связь между атомами B и C в молекуле BC и одновременно начинает формироваться связь A—B. Образуется так называемый *активированный комплекс* (переходное состояние) $A \cdots B \cdots C$, в котором вследствие взаимного влияния частиц и ослабления валентных связей атом B в равной степени принадлежит атомам A и C. По мере уменьшения расстояния между частицами A и B это влияние возрастает и в конечном счете приводит к разрыву старых и образованию новых связей, т. е. $AB + C$. Знание структуры переходного комплекса крайне важно для вычисления скорости любой реакции.

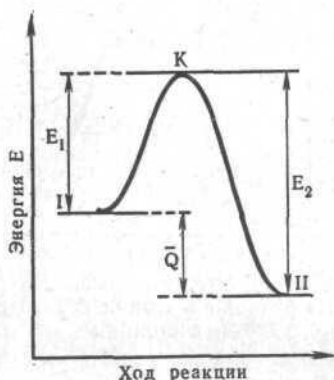


Рис. 35. Изменение энергии в ходе экзотермической реакции

* Под ходом реакции, или, как часто называют, координатой реакции, подразумевают течение процесса превращения исходных веществ в продукты реакции. Каждой точке абсциссы отвечает особое положение всех реагирующих компонент и чем дальше расположена эта точка на абсциссе, тем ближе это положение к продуктам реакции и дальше от исходных веществ.

Не следует отождествлять активированный комплекс с промежуточными химическими соединениями. Активированный комплекс является лишь переходным состоянием реагирующих частиц в момент соударения.



Рис. 36. Энергетическая диаграмма реакции в теории переходного состояния

Время его существования ничтожно, оно короче времени соударения; конфигурация переходного комплекса соответствует максимуму потенциальной энергии (неустойчивость системы).

Образование активированного комплекса в каждой реакции требует определенной энергии активации, распад же его происходит самопроизвольно.

Энергетическая диаграмма реакции в этом случае (рис. 36) по виду почти идентична диаграмме, уже упомянутой в теории столкновений (см. рис. 35). Активированному комплексу соответствует точка, в которой происходит переход от ветви диаграммы, отвечающей исходным веществам, к ветви, отвечающей продуктам реакции; очень часто активированный комплекс фактически называют переходным состоянием.