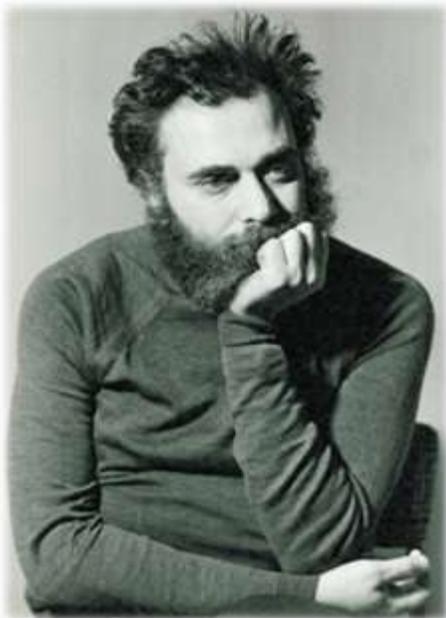


КАК ПРОИСХОДЯТ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ – ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Виктор Ганкин и Юрий Ганкин

К 80-летию со дня рождения Виктора Ганкина
(18 декабря 1935 – 30 марта 2014)



Виктор Ганкин - доктор химических наук, профессор, являлся ведущим советским специалистом в области органической, теоретической химии и индустриальной технологии. Автор 10 монографий, 150 научных статей и 120 патентов. Лауреат многих правительственных наград и наград химических обществ. Среди них:

- Медаль лучший изобретатель СССР,
- Медаль за заслуги в индустрии,
- Премия Менделеева,
- Премия Губкина,
- Первая премия ЦК ВЛКСМ по химии,
- номинирован на Ленинскую Премию (вычеркнут в последний момент по понятной причине).

По технологиям Виктора построены (и работают до сих пор) крупные цеха в семи российских заводах.

В США переехал в 1991 году, с 1994 и до самой смерти возглавлял Институт теоретической химии (компания, занимающаяся исследованиями в области химии и физики, а также компьютерным моделированием и разработкой компьютерных приложений для фармакологических компаний).

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Химическая реакция - это процесс, превращения одних веществ в другие.

Что заставляет частицы различных веществ реагировать друг с другом, разрушая химические связи? На первый взгляд, ответ на этот важный вопрос логично искать, отталкиваясь от достижений науки о движении молекул - молекулярно-кинетической теории (МКТ), начала которой изучают в школьном курсе физики. Так химики и делали на протяжении многих лет. В 1868 г. Лотар Мейер заявил: «Химические явления должны рассматриваться, как если бы они были проблемами механики». Это заявление служит эпиграфом к главе «Скорость и механизмы химических реакций» в книге Ричарда Е. Дикерсона, Гарри Б. Грея и Гилберта Р. Хейта, мл. «Основные законы химии» (М., Мир, 1982).

Теория активных столкновений

Одной из первых теорий, объясняющей механизм химических реакций была теория активных столкновений. Эта теория считала, что химическая реакция является результатом столкновения взаимодействующих частиц. Шведский физико-химик Сванте Аррениус предположил, что взаимодействуют лишь частицы, обладающие избыточной энергией. Аррениус вывел закономерность, по которой скорость химической реакции зависит от температуры в виде следующего уравнения:

$$W = A \cdot \exp[-E/(RT)],$$

где A - множитель, отражающий количество соударений реагентов (активных столкновений), которое приводит к химической реакции между ними. В реакцию вступают не все частицы системы, а лишь те, которые обладают некоторой избыточной энергией, по сравнению со средней энергией остальных частиц. В противном случае все реакции протекали бы со взрывом. Аррениус назвал эту избыточную энергию - энергией активации.

Максвелл (в 1859 году) и Больцман (в 1869-71) открыли одну из важнейших закономерностей молекулярной физики и физики вообще, связав энергию молекулы с температурой:

$$N_E = N_0 \cdot \exp[-E/(RT)],$$

где N_E - доля молекул с энергией E , N_0 - общее количество молекул в изучаемой системе, T - температура, R - универсальная газовая постоянная. Закон Максвелла-Больцмана показывает распределение молекул по энергиям их движения в идеальном газе. Он был выведен теоретически и подтверждён большим количеством экспериментов.

Таким образом, экспериментально найденная зависимость скорости реакции от температуры была подтверждена законом распределения молекул по энергиям. Это удивительное совпадение и логическое объяснение одного и того же явления двумя независимыми науками выдвинуло теорию активных столкновений в ранг классических научных теорий.

Основа теории активных столкновений

Для того чтобы произошла химическая реакция, молекулы реагентов должны:

- 1) *столкнуться;*
- 2) *обладать достаточной энергией - энергией активации;*
- 3) *иметь благоприятную ориентацию для скорейшего взаимодействия друг с другом.*

Энергии активации по ТАС должна по своему значению быть близкой к энергии связи в молекуле, которая разрушается в ходе химической реакции. Так и получилось в первых кинетических экспериментах, образцом здесь стала реакция взаимодействия газообразных йода и водорода. Однако во многих других газофазных реакциях этого не наблюдалось. Стали учитывать не только поступательную, но и вращательную, а также колебательную составляющую энергии молекулы. Но в большинстве случаев и здесь результаты расчёта и эксперимента серьёзно расходились.

Так, например, для реакции взаимодействия атома водорода с молекулой водорода:



экспериментально определённая энергия активации составила менее 40 кДж/моль, тогда как энергия связи в молекуле водорода на порядок больше – 400 кДж/моль. А расчётная величина скорости отличается от экспериментальной более чем на 20(!) порядков.

Таким образом, теория активных столкновений установила связь между скоростью химической реакции, размером молекул, энергией их поступательного движения, частотой столкновений, но не объясняет, почему энергия молекулы, необходимая для вступления в реакцию (энергия активации), обычно намного меньше энергии химической связи, которую нужно разорвать для того чтобы реакция произошла.

Теория переходного состояния (активированного комплекса)

В попытках устранить недостатки теории активных столкновений учёные предложили новую теорию химической кинетики. Это сделали практически одновременно

в 1935 году, более чем через полвека после открытий Аррениуса, Г. Эйринг (США) с одной стороны, а также М. Поляни и М. Г. Эванс (Великобритания) - с другой. Они предположили, что химическая реакция между началом и завершением претерпевает некое «переходное состояние», как его назвали Эванс и Поляни, при котором образуется неустойчивый «активированный комплекс» (термин Эйринга). Энергия активации как раз и требуется для достижения этого состояния, при котором вероятность успешного завершения реакции весьма велика. Поэтому энергия активации и может быть меньшей, чем энергия разрыва исходных химических связей.

Суть теории переходного состояния (активированного комплекса):

- 1) частицы реагентов при взаимодействии теряют свою кинетическую энергию, которая превращается в потенциальную, и для того чтобы реакция свершилась, необходимо преодолеть некий барьер потенциальной энергии;
- 2) разница между потенциальной энергией частиц и упомянутым энергетическим барьером и есть энергия активации;
- 3) переходное состояние находится в равновесии с реагентами;
- 4) в тех реакциях, где энергия активации существенно ниже энергии разрыва химических связей, процессы образования новых связей и разрушения старых связей могут полностью или частично совпадать по времени.

Время существования активированного комплекса равно периоду колебания одной молекулы (10^{-13} с), поэтому он не может быть обнаружен экспериментально и, соответственно, его нельзя выделить и изучить. Следовательно, доказать истинность теории переходного состояния можно только с помощью расчётов. И для этой цели учёные задействовали самую передовую на тот момент методику, которая тогда переживала бурный расцвет - квантовую химию. Выделилось даже целое направление в квантовой химии по расчётам энергии переходного состояния.

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Изучением скоростей химических реакций занимается химическая кинетика - одно из направлений физической химии, курс которой обязательно изучают в химических и химико-технологических вузах. Важность кинетики для химиков-исследователей и химиков-технологов трудно переоценить. Именно знание скорости, с которой образуется продукт реакции, позволяет оптимальным образом организовать его производство. Собственно, с термодинамики и кинетики начинаются технологические расчёты, которые лежат в основе проектирования химических производств. Разработка проекта химического и нефтехимического производства - задача чрезвычайно ответственная. Такие предприятия весьма энерго- и металлоёмкие, следовательно, дорогостоящие, к тому же взрыво- и пожароопасные, поэтому цена ошибки здесь очень высока.

Однако столь уважаемая наука, как кинетика, в один прекрасный момент стала своеобразным препятствием на пути постижения истины в иной области. При изучении многочисленных химических реакций было экспериментально установлено, что скорость взаимодействия реагентов зависит от их природы, тогда как в кинетике предполагалось, что она определяется только кинетической энергией молекул. На этом предположении строились соответствующие объяснения: катализатор снижает активационный энергетический барьер, растворитель меняет конфигурацию и энергетическую структуру активированного комплекса, и т.д. Однако наблюдаемые явления не становились от этого более ясными. Причины, породившие это противоречие, лежат в механистическом восприятии окружающего мира. Объяснение химической реакции на основе предположения о том, что она протекает в результате столкновения молекул с высокой кинетической энергией, существует уже более 150 лет.

Кинетическая энергия молекул при комнатной температуре близка к 2-4 кДж/моль, а

энергия связей, разрывающихся в ходе реакции, составляет 200 – 500 кДж/моль. Т.е., количество молекул с кинетической энергией, достаточной для разрыва первоначальных связей, чрезвычайно мало.

В рамках устаревших теорий химическая реакция характеризуется как взаимодействие насыщенных молекул. И это несмотря на то, что за 150 лет существования механистического подхода к химическим явлениям, был открыт электрон, была выяснена структура атома, было установлено, что в химических превращениях изменяется электронная энергия. Истинность механистического подхода подтверждается лишь квантово-химическими расчётами трёх-четырёх реакций типа $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, да и то впоследствии было убедительно доказано, что они представляют собой не взаимодействия насыщенных молекул, а процессы с участием радикалов.

Были изучены механизмы миллионов реакций - преимущественно в органической химии, где уже более 50 лет, реакции подразделяются на:

- 1) нуклеофильные (с активной анионной частицей),
- 2) электрофильные (активная катионная частица) и
- 3) радикальные реакции.

Было обнаружено, что ионы и радикалы вступают в реакцию с насыщенными молекулами с высокой скоростью. Было также установлено, что эта скорость на 10 порядков выше, чем скорость взаимодействия отдельных молекул между собой. Весь этот богатый теоретический и экспериментальный материал, накопленный наукой к концу прошлого века, явно нуждался в обобщении. Назрела необходимость в создании общей теории, которая:

а) включит в себя все достижения в области изучения химических реакций, в том числе кинетики, катализа и знаний о механизмах химических реакций;

б) объяснит всё, что происходит при химической реакции на основе новейших представлений о строении вещества и химической связи.

Авторы этих строк предложили вниманию научного сообщества теорию элементарных взаимодействий (ТЭВ).

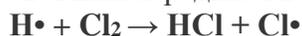
Реакции с участием радикалов

Рассмотрим взаимодействие хлора с водородом: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$. Как мы помним, появление активных частиц стимулируется светом: $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$.

Экспериментально установлено, что в реагирующей смеси концентрация отдельных атомов ничтожно мала (менее 0,01%) по сравнению с количеством молекул. Значит, на атомы распадается всего лишь десятитысячная часть исходного хлора. И каким же образом столь мизерная доля активных частиц в конечном итоге приводит к бурному взаимодействию всей массы молекул, до того бывших абсолютно пассивными? Многочисленные лабораторные исследования показали, что здесь развивается цепная реакция. Сначала происходит зарождение цепи. Радикал, «выбитый» из молекулы хлора световой энергией, взаимодействует при комнатной температуре с молекулой водорода:



Затем идёт развитие цепи. Образовавшийся радикал водорода атакует молекулу хлора:



Потом новый радикал хлора делает то же, что и его предшественник на стадии зарождения цепи - взаимодействует с молекулой водорода. Цикл повторяется, конечный продукт реакции HCl накапливается очень быстро.

Здесь всё понятно, пока не заострить внимание на количественной стороне процесса, точнее, на энергетической. Молекула хлора распадается на атомы при сильном направленном воздействии световой энергии. Пучок света обладает энергией 100 кДж/моль. Но потом образованный радикал хлора без внешнего воздействия, при

комнатной температуре разрывает химическую связь в молекуле водорода, энергия которой превышает 430 кДж/моль! Каким образом это происходит?

Интересно отметить, что ответ на данный вопрос авторы этих строк сначала получили теоретическим путём, а уж потом последовало экспериментальное подтверждение. Изначально в нашем распоряжении имелись весьма ограниченные экспериментальные данные, которые в изобилии появились после теоретических проработок вопроса. Было резонно предположить, что радикал разрывает химическую связь в молекуле не сразу, а постепенно.

Сегодня мы полагаем, что взаимодействие между активной частицей (радикалом, ионом, координационно-ненасыщенным соединением) и молекулой протекает не в одну, а в три стадии.

Разберем постадийно процесс взаимодействия радикала хлора с молекулой водорода.

На первой стадии радикал образует ассоциат с молекулой: $\text{Cl}\cdot + \text{H}:\text{H} \rightarrow \text{Cl}\dots\text{H}:\text{H}$. Здесь хлор соединяется с молекулой водорода при помощи ван-дер-ваальсовой связи, которая здесь и далее будет обозначаться тремя горизонтальными точками в строчку (двумя точками в столбик обозначена ковалентная).

Вторая стадия выглядит следующим образом: $\text{Cl}\dots\text{H}:\text{H} \rightleftharpoons \text{Cl}:\text{H}\dots\text{H}$. В ассоциате происходит электронная изомеризация, в результате которой ван-дер-ваальсовая связь между хлором и водородом преобразуется в ковалентную полярную, а неполярная ковалентная между атомами водорода - в ван-дер-ваальсовую.

Третья стадия такова: $\text{Cl}:\text{H}\dots\text{H} \rightarrow \text{Cl}:\text{H} + \text{H}\cdot$. Изомеризованный ассоциат диссоциирует на хлороводород и радикал (атом) водорода.

Таким образом, активная частица взаимодействует с молекулой в три стадии:

1) ассоциация; 2) электронная изомеризация; 3) диссоциация.

Каждая из трёх стадий была исследована экспериментально. Установлено, что все они происходят при комнатной температуре, а также обнаружено, что стадии 1 и 2 протекают со скоростью, по крайней мере, на два порядка большей, чем стадия 3. Следовательно, скорость третьего этапа близка к суммарной скорости всей реакции. Таким образом, скорость всего процесса определяется третьей стадией, которая является скоростью-определяющей или лимитирующей.

Если молекулу водорода разрушать термически, для чего потребуется нагрев газа до температуры свыше 2,000°C, то этот процесс пойдет в одну стадию: $\text{H}:\text{H} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}\cdot$. При этом разрывается ковалентная связь с энергией более 430 кДж/моль. Если этот процесс повести по-другому, с помощью активной частицы, то его лимитирующая стадия сведётся, как мы уже знаем, к разрыву ван-дер-ваальсовой связи с энергией около 20 кДж/моль - в 20 раз меньше. Вот почему активная частица так облегчает условия протекания реакции.

Реакции с участием ионов

Ионы взаимодействуют с насыщенными молекулами по такой же схеме, как радикалы. Так, например, экспериментально было найдено, что катион калия взаимодействует с хлоридом натрия следующим образом:



Здесь мы видим те же три стадии: ассоциацию - электронную изомеризацию - диссоциацию. В этом случае, мы можем предположить, что формирование ассоциата происходит не через ван-дер-ваальсовую связь, как в радикальной реакции, а через донорно-акцепторную связь (ДАС) между катионом калия (K^+) и хлоридом натрия (NaCl) за счет неподелённой пары электронов атома хлора. Здесь и далее ДАС обозначается знаками \leftarrow или --- , где пунктирная стрелка направлена от донора к акцептору электронов.

На стадии электронной изомеризации нарушение ослабленной ковалентной

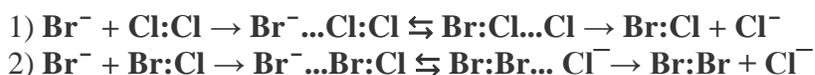
полярной связи ускоряется за счёт использования части энергии, которая освобождается в процессе образования ДАС между калием и хлором.

Как видите, 2 электрона переходят от связи **Na:Cl** к связи **K:Cl**.

Таким образом, наличие стадии электронной изомеризации объясняет, почему и как реакции, разрушающие химическую связь, протекают при комнатной температуре.

Теперь рассмотрим реакцию, где роль активной частицы играет анион. В качестве примера разберем взаимодействие бромистого натрия с хлором, при котором образуются поваренная соль и бром: $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{NaCl}$. Это же уравнение можно записать и в ионном виде: $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$.

Процесс нагляден: газообразный хлор пропускается через бесцветный раствор бромистого натрия, который тотчас же становится оранжево-красным из-за образования брома. В школьных учебниках эту реакцию представляют как окислительно-восстановительную, но, на наш взгляд, взаимодействие идёт по другой схеме - через образование промежуточного соединения **BrCl**. Процесс протекает в два этапа, каждый из которых включает три известные стадии: ассоциацию, электронную изомеризацию и диссоциацию:



На первом этапе бромид-анион атакует молекулу хлора, на втором: промежуточный продукт **BrCl**.

О взаимодействии насыщенных молекул

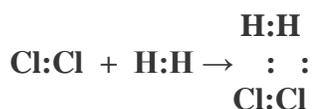
Могут ли насыщенные молекулы реагировать между собой? Для ответа на этот вопрос рассмотрим возможный механизм их взаимодействия по аналогии с уже известной схемой реакции «ассоциация - электронная изомеризация - диссоциация». Снова обратимся к нашему примеру взаимодействия хлора с водородом.

Разберем и сравним все стадии процесса.

Ассоциация.

Радикальная: $\text{Cl}\cdot + \text{H:H} \rightarrow \text{Cl}\cdot \dots \text{H:H}$.

Молекулярная:



Образование подобного молекулярного ассоциата маловероятно. Препятствием для его формирования является взаимное отталкивание двух электронных окружностей между атомами водорода и хлора. Гораздо более вероятна ассоциация, в результате которой получается линейный комплекс: $\text{Cl:Cl} + \text{H:H} \rightarrow \text{Cl:Cl} \dots \text{H:H}$.

Для того чтобы понять, у какой из реакций - «радикальной» или «молекулярной» - больше возможностей для протекания, рассмотрим вероятные концентрации продуктов этих реакций. Они определяются по энергии связи между молекулами, входящими в комплексы этих неизомеризованных ассоциатов. Энергия ван-дер-ваальсовой связи (ВВС) между радикалом и молекулой в ассоциате $\text{Cl}\cdot \dots \text{H:H}$ составляет более 20 кДж/моль, энергия ВВС между насыщенными молекулами в ассоциате $\text{Cl:Cl} \dots \text{H:H}$ гораздо меньше – 5 кДж/моль. Следовательно, концентрация неизомеризованного ассоциата, полученного по радикальному механизму, будет выше, и, соответственно, у этой реакции больше возможностей для протекания, чем у взаимодействия между насыщенными молекулами.

Электронная изомеризация

Радикальная: $\text{Cl}\cdot \dots \text{H:H} \leftrightarrow \text{Cl:H} \dots \text{H}\cdot$

Молекулярная: $\text{Cl:Cl} \dots \text{H:H} \leftrightarrow \text{Cl}\cdot \dots \text{Cl:H} \dots \text{H}\cdot$

При изучении реакций электронной изомеризации, было установлено, что её скорость зависит от расстояния между атомами и от числа электронов, участвующих в данном процессе. Так, в нашей «радикальной» реакции один электрон проходит в ходе изомеризации расстояние в 1.5\AA , скорость равна 10^{-13}с .

Измерен переход двух электронов и в другом нашем примере:



Он осуществляется за время примерно 10^{-12}с .

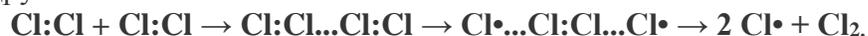
При переходе двух электронов в реакции $\text{F:---Cl:Cl} \rightarrow \text{F:Cl...Cl}$ скорость изомеризации становится ниже, чем скорость ассоциации, она длится более 10^{-11}с .

Скорость изомеризации в случае молекулярного взаимодействия на два порядка ниже, чем в случае радикального пути. Во многом это обусловлено тем, что молекулярная изомеризация влечёт за собой изменение количества ковалентных и ван-дер-ваальсовых связей.

Диссоциация



Здесь важно отметить, что одним из продуктов данной реакции является радикал, который сразу вступает в реакцию с молекулами водорода по цепному радикальному механизму. Молекулярная реакция маловероятна. Так как, в газовой смеси хлора и водорода молекулы хлора будут не столько взаимодействовать с молекулами водорода, сколько друг с другом:



Реакция между молекулами хлора идёт быстрее, чем молекулярное взаимодействие между хлором и водородом, поскольку энергия связи у Cl_2 гораздо меньше, чем у H_2 .

Все наши выводы, касающиеся взаимодействия хлора с водородом, подтверждаются экспериментами. В ходе изучения механизма этой реакции при высоких температурах было установлено, что в результате прямого взаимодействия молекул хлора и водорода, образуется менее 0,001% конечного продукта. Т.е., после образования около 0,05% радикалов из Cl_2 , реакция протекает по цепному радикальному маршруту.

Итак, ответ на вопрос, поставленный в начале этого параграфа, следующий: молекулы двух веществ могут начать химическое взаимодействие между собой по тому же механизму, что и реакции с участием активных частиц (ассоциация - электронная изомеризация - диссоциация). Однако это взаимодействие происходит значительно медленнее, чем с участием активных частиц, и его наличием можно пренебречь.

В предыдущих разделах мы познакомились с основными принципами протекания химических реакций. Они и составляют теорию элементарных взаимодействий.

ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Перечисленные ниже основные положения ТЭВ отвечают на вопрос: что необходимо для протекания химических реакций?

1. Химическая реакция инициируется активными частицами реагентов, отличными от насыщенных молекул: радикалами, ионами, координационно ненасыщенными соединениями. Реакционная способность исходных веществ определяется наличием в их составе этих активных частиц.

Химия выделяет три основных фактора, влияющих на химическую реакцию:

- температура;
- катализатор (если нужен);
- природа реагирующих веществ.

Из них важнейшим является последний. Именно природа вещества определяет его способность образовывать те или иные активные частицы. А стимулы лишь помогают

осуществиться этому процессу.

2. Активные частицы находятся в термодинамическом равновесии с исходными насыщенными молекулами.

3. Активные частицы взаимодействуют с исходными молекулами по цепному механизму.

4. Взаимодействие между активной частицей и молекулой реагента происходит в три стадии: ассоциации, электронной изомеризации и диссоциации.

На первой стадии протекания химической реакции - стадии ассоциации активная частица присоединяется к насыщенной молекуле другого реагента с помощью химических связей, которые слабее, чем ковалентные. Ассоциат может быть образован с помощью ван-дер-ваальсовой, водородной, донорно-акцепторной и динамической связи.

На второй стадии протекания химической реакции - стадии электронной изомеризации происходит важнейший процесс - преобразование сильной ковалентной связи в исходной молекуле реагента в более слабую: водородную, донорно-акцепторную, динамическую, а то и ван-дер-ваальсовую.

5. Третья стадия взаимодействия между активной частицей и молекулой реагента - диссоциация изомеризованного ассоциата с образованием конечного продукта реакции - является лимитирующей и самой медленной стадией всего процесса.

Великая «хитрость» химической природы веществ.

Именно эта стадия определяет общие энергетические затраты на весь трехстадийный процесс протекания химической реакции. И здесь заключена великая «хитрость» химической природы веществ. Самый энергозатратный процесс - разрыв ковалентной связи в реагенте - произошёл легко и изящно, практически незаметно во времени по сравнению с третьей, лимитирующей стадией реакции. В нашем примере так легко и непринужденно связь в молекуле водорода с энергией 430 кДж/моль преобразовалась в ван-дер-ваальсовую с энергией в 20 кДж/моль. И все энергозатраты реакции свелись к разрыву этой слабой ван-дер-ваальсовой связи. Вот почему энергетические затраты, необходимые для разрыва ковалентной связи химическим путём, значительно меньше затрат на термическое разрушение этой связи.

Таким образом, теория элементарных взаимодействий наделяет строгим физическим смыслом понятие «энергия активации». Это энергия, необходимая для разрыва соответствующей химической связи в ассоциате, образование которого предшествует получению конечного продукта химической реакции.

6. Независимо от способа инициирования реакции (температура, катализатор, излучение, растворитель и т.п.) в основе протекания химической реакции лежит одно и то же явление: образование химически активных частиц.

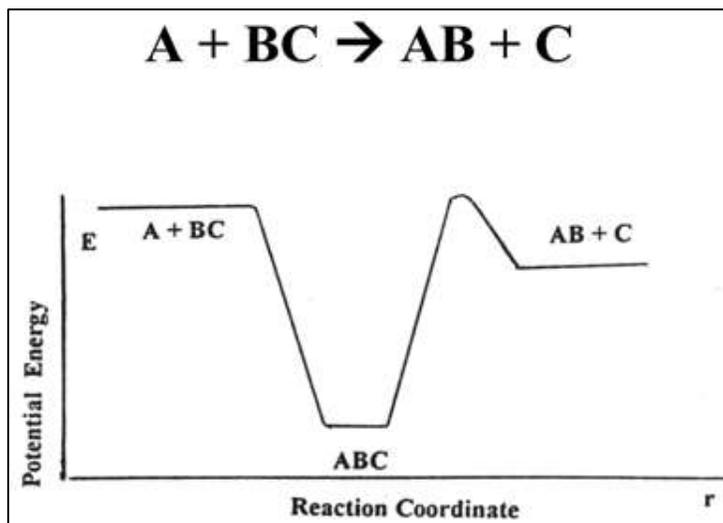
Мы ещё раз подчёркиваем единство химической природы вещества. Оно может вступить в реакцию лишь в одном случае: при появлении активной частицы. А температура, катализатор и другие факторы, при всем их физическом различии, играют одинаковую роль: инициатора.

Экспериментальное подтверждение теории элементарных взаимодействий

А теперь коснемся количественной стороны ТЭВ. Рассмотрим изменения энергии частиц, принимающих участие в реакции взаимодействия активной частицы $A\bullet$ с молекулой BC :



Энергетический профиль реакции выглядит следующим образом.



Здесь E - это энергия, r - координата реакции. Как видим, стадия ассоциации протекает без энергетического барьера, который, как мы знаем, необходим согласно теории активационного комплекса. Об отсутствии барьера говорят многочисленные эксперименты по изучению влияния температуры на скорость различных реакций ассоциации. Как мы уже отметили, самой энергозатратной стадией является третья - диссоциация, что также наглядно демонстрирует схема.

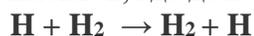
Изначально данный энергетический профиль был разработан теоретически. Долгое время экспериментальное подтверждение трёхстадийного механизма взаимодействия активной частицы с молекулой было невозможно. Согласно расчётам, промежуточные соединения - ассоциаты - «живут» очень мало: около 10^{-12} секунды. Однако в середине 1980-х годов был разработан новый метод фемтосекундной спектроскопии, который дал возможность определять время жизни соединений, равное 10^{-15} с. Метод позволил получить профиль потенциальной энергии реагирующих частиц в радикальной реакции, сходный с тем, который был рассчитан в рамках теории элементарных взаимодействий.

В 1991 году в журнале Американского химического общества (Journal of American Chemical Society, стр. 9696) опубликована работа исследователей S. T. Graul & M. Bowers с результатами изучения ионной реакции, соответствующей приведённой выше схеме



где A^* - ион. Экспериментально доказано, что процесс протекает с образованием промежуточного соединения ABC и показано, что первоначально образованный ассоциат $A...B:C$, в котором связь между A и B является ван-дер-ваальсовой, изомеризуется в ассоциат, где связь AB становится ковалентной, а BC становится ван-дер-ваальсовой.

В начале 2000-х годов в журнале Annual Review of Physical Chemistry (№53, 2002) были опубликованы результаты экспериментов, где доказывалось, что реакция



протекает через образование устойчивого промежуточного соединения.

ХИМИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

Определение катализа

Теория химического катализа в рамках общепринятого подхода имела различные уровни объяснений. Причём за объяснение принимались даже определения типа "катализаторы химических реакций -это вещества, ускоряющие реакцию". Следующим по "глубине" было определение, что каталитический процесс протекает по механизму, требующему меньшей энергии активации: на графике как доказательство приводилось феноменологическое отличие "двугорбого верблюда от одногорбого".

Основные теории катализа

В доквантовой химии в общем случае при объяснении химического катализа ограничивались часто примитивными рассуждениями, выдаваемыми за доказательство. Скорость реакции определяется уравнением, в которое входит предэкспонента и экспонента. Катализатор очень сильно ускоряет реакцию, следовательно, он влияет на экспоненту. В экспоненте только одна переменная, зависящая от вида реакции, - энергия

активации, следовательно, в общем случае катализатор химической реакции снижает энергию активации.

В специальном химическом образовании на уровне университетов (общее объяснение явления катализа) при объяснении катализа приводилась систематизация различных каталитических реакций, излагались теории катализа, которые являлись феноменологическими корреляционными зависимостями в области катализа.

К основным теориям катализа относятся:

- мультиплетная,
- ансамблей,
- полупроводниковая,
- цепная,
- компенсационная и др.

Ряд объяснений общего действия катализаторов химических реакций основан на понятиях, предложенных квантовой химией. Так, одни полагают, что катализатор позволяет осуществить реакцию по маршруту, исключающему запрет по симметрии (Краснов К. С. "Молекулы и химическая связь", М.:Высшая школа, 1984, с.144), а другие, что катализатор создает добавочные электронные уровни, которые облегчают перенос электронов с одного реагента на другой в окислительно-восстановительных реакциях.

К общим объяснениям относятся и общие рассуждения полупроводниковой теории катализа, в которой действие катализатора объясняется тем, что катализатор химической реакции меняет электронное строение реагирующих соединений за счёт избыточных электронов на его поверхности или электронных вакансий (дырок).

Вариации на тему - катализатор снижает барьер активации - продолжают до сих пор. Так, например, считают, что снижение энергии активации происходит за счёт образования в переходном состоянии в присутствии катализатора ароматических систем, т.е. барьер активации преодолевается за счёт энергии "резонанса".

Основные теории катализа обладают общим недостатком, определившим бесперспективность данного направления углубления понимания катализа. Заблуждение было основано на неправильном понимании протекания простой (некаталитической) химической реакции, т.е. в основе всех теорий катализа, направленных на углубление понимания механизма действия катализаторов, лежала теория абсолютных скоростей, протекание реакций через переходное состояние, для образования которого требуется кинетическая энергия. Некорректность данных представлений подробно рассмотрена ранее в главе "Химические реакции".

Интересно, что в рамках теорий катализа неадекватность общепринятой теории химических реакций представляется даже более наглядной. Химическое исследование каталитических реакций показало, что они протекают через промежуточные соединения, которые в гетерогенном катализе обладают значительно меньшей кинетической энергией и концентрация которых, согласно термодинамическим соображениям (резкое снижение энтропии при образовании), должна быть значительно ниже, чем исходных.

Таким образом, химический катализ - ускорение реакции, по сравнению с её некаталитическим путём в рамках принятых общих представлений о химических реакциях (скорость химической реакции пропорциональна концентрации и кинетической энергии реагирующих частиц), противоречит основной принятой модели химической реакции.

Химический катализ - ускорение химических реакций под действием малых количеств веществ (катализаторов). После полного цикла промежуточных химических взаимодействий катализатор восстанавливает свой химический состав.

Теории активных столкновений и переходного состояния не могут объяснить *почему скорость каталитической реакции много выше, чем некаталитической*. Свет на действие катализатора проливает теория элементарных взаимодействий.

Согласно этой теории, взаимодействие насыщенных молекул протекает по следующей схеме:

- насыщенные молекулы диссоциируют на активные частицы, которые взаимодействуют далее с исходными реагентами по цепному маршруту;
- скорость реакции определяется концентрацией активных частиц в системе;
- их концентрация может быть увеличена путём повышения температуры (в результате термической диссоциации), введением в систему извне активных частиц (ионов, радикалов, координационно-ненасыщенных соединений), облучением светом (фотохимические реакции), введением в систему веществ, которые образуют активные частицы при более низких температурах и легче, чем исходные соединения.