

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ПРОЧНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Макаров В. М., Леонович Л.П.

Камышинский технологический институт (филиал) Федерального Государственного образовательного учреждения Высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Камышин, e-mail: ttp@kti.ru

В статье приведены результаты исследования зависимости реакционной способности цепных реакций хлора, брома, иода с водородом от прочности химических связей в молекулах галогенов. Ранее было известно, что цепная реакция водорода с хлором идет с высокой скоростью, иногда со взрывом. Пары брома также реагируют с водородом по цепному механизму, но эта реакция идет значительно медленнее и только при высокой температуре. Реакция водорода с парами иода идет еще при более высокой температуре и не является цепной. В результате проведенного исследования выявлены закономерности протекания всех трех процессов, построены их энергетические профили, что позволило сделать заключение, что без учета параметров химической связи и поэтапного учета энергетических эффектов реакций нельзя говорить о механизмах цепных реакций водорода с галогенами.

Ключевые слова: реакционная способность, цепной механизм реакции, энергетический профиль, химическая связь

DEPENDENCE OF REACTION ABILITY OF COMPOUNDS OF STRENGTH OF CHEMICAL BONDS

Makarov V.M., Leonovich L.P.

Kamyshin Technological Institute (branch) of the Federal State Educational Institution of Higher Education «Volgograd State Technical University», Kamyshin, e-mail: ttp@kti.ru

The results of the study according to the reactivity of the chain reaction of chlorine, bromine, iodine and hydrogen on the strength of chemical bonds in molecules of halogens. Previously it was known that a chain reaction of hydrogen and chlorine is a high speed, sometimes explosively. The bromine vapors react with hydrogen as a chain mechanism, but that the reaction proceeds much more slowly and only at high temperature. The reaction of hydrogen with iodine vapor is still at a high temperature and is not a chain. The study revealed regularities of the three processes that built their energy profiles, which led to the conclusion that without taking into account the chemical bond parameters and the effects of energy taking into account stepwise reactions can not talk about the mechanisms of chain reaction of hydrogen with the halogens.

Keywords: reactivity, the chain reaction mechanism, energy profile, the chemical bond

Целью данного исследования является выявление зависимости реакционной способности соединений от прочности химических связей и энергетических закономерностей на примере цепных реакций галогенов с водородом.

Цепные реакции весьма распространены как в неорганической, так и в органической химии. По цепному механизму осуществляются, например, процессы:

- хлорирования метана, этилена и других непредельных соединений; [5]
- окисления углеводородов, а также сульфитов до сульфатов, бензальдегида до бензойной кислоты; [3]
- крекинг углеводородов; [4]
- очень многие реакции полимеризации и другие.

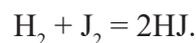
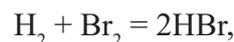
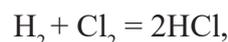
Известно, что цепная реакция водорода с хлором может идти с такой скоростью, что смесь реагентов взрывается. Однако не всем известно, что пары брома также реагируют

с водородом по цепному механизму, только эта реакция идет при более высокой температуре и значительно медленнее.

А реакция водорода с парами иода идет при еще более высокой температуре и не является цепной.

Возникает вопрос о причине таких различий.

Суммарные уравнения реакций:



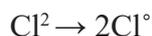
не указывающие на их механизм, не дают ответа на этот вопрос. Более того, известно, что энергия связи в молекулах хлора наибольшая, тогда как связь в молекулах иода самая слабая:

Химическая связь	Cl – Cl	Br – Br	J – J
Есв., кДж/моль	243	193	149

Постараемся выяснить, почему наибольшей реакционной способностью обладает именно хлор, хотя его молекулы труднее всех распадаются на атомы.

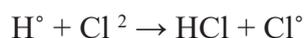
Причина связана с механизмом цепной реакции, в ходе которой разрыв химической связи в одной единственной молекуле хлора приводит к образованию очень большого числа молекул продукта реакции – хлороводорода (в благоприятных условиях их может образоваться до миллиона на одну распавшуюся молекулу хлора). Схематически механизм цепной реакции представлен в верхней части таблицы 1.

Первую стадию реакции – распад молекул хлора на атомы – называют *стадией зарождения цепи* (инициирования):



Реакции образования новых активных частиц – атомов хлора – происходят сравнительно редко: связь Cl – Cl прочная, поэтому энергия активации этой реакции высока и реакция идет лишь при повышенной температуре или ультрафиолетовом облучении.

Хлороводород образуется в результате чередования двух реакций, при этом количество атомов хлора, образовавшихся при первоначальном распаде молекул Cl_2 , остается неизменным:



Эти две реакции называют реакциями продолжения цепи [2].

Реакции *продолжения цепи* будут повторяться одна за другой до тех пор, пока два атома хлора случайно не окажутся рядом друг с другом. Встреча двух атомов приводит к образованию молекулы хлора, в результате цепи обрываются (*обрыв цепи*). Так как концентрация атомов хлора исключительно мала по сравнению с концентрацией молекулярного хлора и водорода, соединение атомов хлора происходит очень редко, что и объясняет большую длину цепи. Атомы водорода тоже могут встречаться друг с другом или с атомами хлора, что также приводит к обрыву цепей. Однако, вероятность таких столкновений еще меньше, так как вследствие значительной реакционной способности концентрация атомов водорода примерно в 100 раз меньше концентрации атомов хлора. Поэтому обрыв цепи можно

связать только с взаимодействием атомов хлора друг с другом:



Хлороводород образуется в ходе двух реакций продолжения цепи. Энергетика именно этих реакций определяет в основном скорость и даже саму возможность цепного процесса. Рассмотрим в связи с этим тепловые эффекты и энергии активации двух реакций продолжения цепи в случае хлорирования, бромирования и иодирования водорода (левая часть таблицы 1).

При взаимодействии водорода с хлором первая реакция практически термoneйтральна ($\Delta H = 5$ кДж/моль), а вторая – экзотермическая ($\Delta H = -189$ кДж/моль), соответственно, значения энергии активации обеих реакций малы, и они идут с высокой скоростью уже при комнатной температуре. Изменение энергии при переходе от реагентов к продуктам, включая энергию активации этих реакций представлен кривой справа на Табл. 1; видно, что общий выигрыш в энергии велик (184 кДж при образовании 2 моль HCl), если в системе в единицу времени образуется достаточно много атомов хлора, то очень быстрое выделение энергии в ходе этой реакции и приводит к взрыву. Благоприятная энергетика обеих стадий продолжения цепи объясняет также тот факт, что при наличии атомов хлора, образовавшихся в результате облучения смеси ультрафиолетовым светом, хлорирование водорода идет уже при комнатной температуре.

В случае бромирования водорода суммарная реакция продолжения цепи также экзотермична, имеет довольно большой тепловой эффект ($\Delta H = -103$ кДж на 2 моль HBr) [1]. Однако, известно, что смесь водорода с бромом не взрывается, а длина цепи в этой реакции значительно меньше, чем в реакции водорода с хлором. Объясняется это тем, что первая реакция продолжения цепи имеет высокую энергию активации (более 80 кДж/моль); атом брома с большим трудом, чем атом хлора, отрывает атом водорода от молекулы H_2 , потому что прочность образующейся при этом новой связи H – Br меньше прочности связи H – Cl (365 и 432 кДж/моль соответственно). Таким образом и обе реакции продолжения цепи, и суммарная реакция в целом идут намного медленнее, чем в случае хлорирования, – самая медленная стадия фактически тормозит и другие. Действительно, одна из двух повторяющихся реакций не может перегонять по скорости другую: обе они должны идти с одинаковой скоростью. Значит, энергетический барьер на одной из стадий цепной

Энергетика цепных реакций

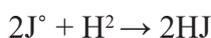
Таблица 1.

Стадии реакции	Тепловой эффект ΔH , кДж/моль	Энергия активации E_a , кДж/моль	Энергия активации E_a , кДж/моль
1. $Cl^\bullet + H_2 \rightarrow HCl + H^\bullet$ 2. $H^\bullet + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^\bullet$	5 -189	23 7,5	
1. $Br^\bullet + H_2 \rightarrow HBr + H^\bullet$ 2. $H^\bullet + Br_2 \rightarrow HBr + Br^\bullet$	$\Delta H_1 + \Delta H_2 = -184$ кДж 70 -173	82 5,5	
1. $J^\bullet + H_2 \rightarrow HJ + H^\bullet$ 2. $H^\bullet + J_2 \rightarrow HJ + J^\bullet$	$\Delta H_1 + \Delta H_2 = -103$ кДж 137 -147 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -10$ кДж	143 0	

реакции становится барьером и для реакции в целом, поэтому реакция брома с водородом при прочих равных условиях идет значительно медленнее, чем реакция хлора с водородом.

Если посмотреть на энергетические характеристики и энергетический профиль реакции иода с водородом, то станет ясно, что картина еще более неблагоприятна для протекания цепной реакции. Из-за малой прочности связи в молекуле Н – J реакция отрыва атома водорода от молекулы H₂ атомом иода энергетически не выгодна: разрывается очень прочная связь Н – Н (436 кДж/моль), а образуется гораздо менее прочная связь Н – J (299 кДж/моль). В результате, несмотря на экзотермичность второй реакции, общий энергетический баланс двух реакций продолжения цепи оказывается почти нулевым: ΔH = -10 кДж/моль.

Высокая эндотермичность и, соответственно, высокая энергия активации первой реакции приводит к тому, что взаимодействие водорода с иодом вообще не может осуществляться по цепному механизму. Эта реакция идет при высокой температуре, но по другому механизму, который упрощенно можно представить так: два атома, образовавшиеся при диссоциации молекулы иода, одновременно как бы растаскивают молекулу водорода на атомы и образуют сразу две молекулы HI:



Если сравнить энергию связи в молекулах (432 кДж/моль) и HI (299 кДж/моль), то видно, что в случае образования сразу двух молекул HI выделяется энергия, которой достаточно для разрыва связи Н – Н. Поэтому энергия активации этой реакции значительно ниже, и она успешно конкурирует с более

медленной цепной реакцией. Скорость же суммарной реакции водорода с иодом определяется в основном скоростью диссоциации молекул иода на атомы, а эта реакция возможна только при высокой температуре.

Ранее считалось, что реакция водорода с иодом является элементарной, т.е. идущей непосредственно при столкновении молекул H₂ и I₂, мы постарались показать ее более сложный механизм.

Рассматривая энергетические кривые таблицы 1, необходимо учитывать, что уровни энергии приведены для всех реагентов в газовой фазе, тогда как стандартное состояние принято для газообразного хлора, жидкого брома и кристаллического иода. Поэтому на кривых учтены энергии.

Выводы

1. В работе проведено исследование механизмов цепных реакций хлорирования галогенов (хлора, брома, иода) с водородом.

2. Выявлено зависимость скоростей реакций хлора, брома, иода с водородом и их зависимость от энергии связей и теплового эффекта.

3. Построены энергетические профили всех трех процессов позволившие сделать заключение о скоростях всех трех процессов.

Список литературы

1. Макаров В.М. Курс лекций по органической химии / В.М. Макаров, Л.П. Леонович, - Волгоград: ВолгГТУ, 2015. – 210 с.
2. Петров А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.Б. Бальян, А.Т. Трошенко, - Спб.: Иван Федоров, 2003. – 624с.
3. Потапов В.М. Органическая химия / В.М. Потапов, С.Н. Татаринчик. – М.: Химия, 1989. – 224 с.
4. Степаненко Б. Н. Курс органической химии / Б.Н. Степаненко. – М.: Медицина, 2002.-624 с.
5. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии / А. Е. Чичибабин.-М: Химия, 2012. – 770с.