

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ *

ГРАНИЦЫ СОВРЕМЕННОЙ КИНЕТИКИ

С. З. Рогинский

Химия занимается формами вещества и их взаимными превращениями, не затрагивающими атомных ядер. В соответствии с этим всю теоретическую химию естественно развить на учении о формах вещества, их свойствах и на учении о химических процессах.

Для развития теории химических процессов поворотным пунктом являются восьмидесятые годы прошлого столетия. Именно тогда были заложены первые основы термохимии и химической термодинамики, что открыло путь к расчету предельных выходов химических процессов и к учету влияния различных факторов (температуры, концентраций и т. д.) на эти выходы. Тем самым было положено начало учению о химических равновесиях.

Одновременно в работах Вант-Гоффа и Аррениуса были сделаны первые шаги к общему математическому анализу течения химических процессов во времени и, таким образом, было продолжено направление, начатое на 30 лет раньше замечательными исследованиями Вильгельми. Работы Вант-Гоффа и Аррениуса явились началом химической кинетики. Следует отметить, что в этих классических работах почти не затрагивался глубокий механизм химических реакций. В тот период времени механизмом реакций занимались преимущественно химики-органики в связи с синтетическими работами.

Даже обладающие самой пылкой фантазией современники Ван-Гоффа и Аррениуса не смогли бы предугадать тот путь, который предстояло пройти новому отделу химии в последующие десятилетия, и те масштабы и значение, которые кинетика приобрела в наше время. Движимым началом грандиозных успехов кинетики явились запросы практики. Вторая половина XIX века — это период перехода химической технологии от лаборатории и маленьких фабрик к современной крупной механизированной химической индустрии. В этот же период началась реализация в промышленном масштабе огромного опыта, накопленного химиками по строению органических соединений и по методам их синтеза. Именно в этот период, составившая эпоху в органической химии, идея Бертелло о химии, построенной на синтезе, сделала первые шаги к техническому оформлению, что положило начало новому периоду развития прикладной химии, свидетелями расцвета которой мы в настоящее время являемся.

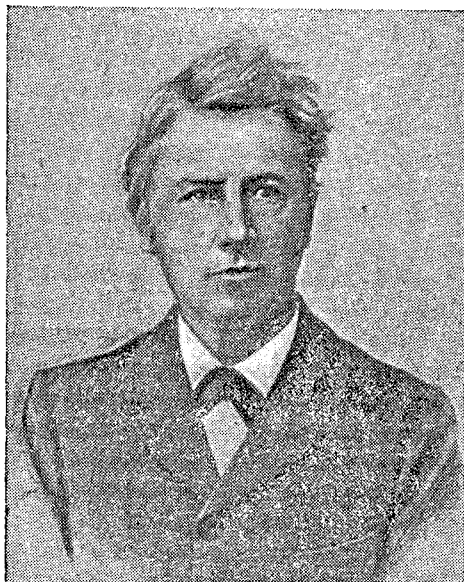
В теоретической и в прикладной химии существует различное отношение к фактору времени. При лабораторном синтезе существенна однозначность результатов, определенность этапов, чистота продуктов и т. д. Второстепенными являются длительность опыта и затраты на

* Редакция журнала «Успехи химии» предполагает опубликовать в ближайшее время несколько обзоров по современной кинетике. Публикуемый ниже очерк С. З. Рогинского является своего рода введением в эту серию.

него. Напротив, для прикладной химии фактор времени является одним из важнейших моментов, причем вопрос заключается не только в скорости процесса, но и в его полной воспроизводимости и в возможности управления быстропротекающим процессом. Без этого проектирование и эксплуатация крупного производства невозможны. В то же время вопросы экономичности процесса и доступности сырья вводят дополнительные критерии для выбора процессов и условий их проведения. Нередко при этом изящные и безукоризненные лабораторные методы оказываются неприемлемыми, и промышленность вынуждена искать новых приемов осуществления стоящих перед ней задач.

Оформление и эксплуатация технического процесса тем легче, чем полнее сведения о реакциях, лежащих в его основе. Поэтому по мере развития химической промышленности непрерывно возрастает значение учения о химическом процессе, являющегося естественной теоретической базой химической технологии. При этом, если в середине и в конце XIX века запросы технологии шли преимущественно по линии теоретического расчета выходов, т. е. по линии учения о равновесии, то для начала XX века и особенно для двух последних десятилетий характерно движение на первый план теории скоростей и управления направлением сложных реакций, т. е. вопросов кинетики. Это оказало огромное влияние на химическую кинетику и явилось одним из главных факторов, обусловивших ее бурное развитие, сопровождавшееся постепенным изменением ее характера и даже содержания.

Уже в первых кинетических работах конца XIX века уравнения, описывающие течение процесса во времени, связывались с определенными, хотя и несколько формальными представлениями о механизме процесса. В дальнейшем оказалось, что детальное изучение временного хода реакций дает ценнейшие указания на реальный механизм процесса, и в настоящее время исследователи, не задумываясь, отказываются от любого, сколь угодно правоподобного со всех точек зрения механизма реакции, если этот механизм не согласуется с наблюдаемым на опыте течением процесса во времени. Ни один другой метод или группа методов, применяемых для изучения механизма реакций, не может сравниться по своим возможностям с кинетическим методом. Это обстоятельство вызвало расширение рамок кинетики, которая в наше время включает в себя вопросы механизма химических реакций. Но изучение механизма невозможно без изучения действующих сил, поэтому кинетика превратилась из учения о скоростях процессов в учение о самих химических процессах; в этом учении теснейшим образом слиты законы течения реакций во времени с вопросами механизма реакций и природы сил, обуславливающих возникновение и важнейшие особенности тех или иных химических процессов. Одновременно в кинетике происходило расширение круга изучаемых процессов и диапазона условий, в которых проводятся эти процессы.



Якобус Генрикус Вант-Гофф



Сванте Август Аррениус

В первый период развития кинетики основным объектом исследования были реакции, протекающие в жидкой фазе при невысоких температурах (близких к комнатной) и без участия каких-либо форм энергии, кроме тепловой. Последующее развитие внесло и сюда весьма существенные коррективы.

К реакциям растворенных веществ вскоре присоединились реакции газов и паров, крайне интересные для кинетики в силу большой простоты молекулярно-кинетических условий и, в еще большей степени, в силу быстро возрастающего значения реакций газов и паров в химической технологии. Для последней этот тип реакций представляет ряд преимуществ; кроме того, температурная область существования паров и газов, как правило, значительно шире области существования обычных водных растворов.

По странной игре случая почти до наших дней дожило средневековое представление об исключительной химической инертности твердых тел, выраженное в известной алхимической формуле: «Socrata non agunt nisi soluta», т. е. «тела реагируют только в растворенном состоянии». Это представление сохранилось в теоретической химии, несмотря на возникновение крупных металлургических и силикатных производств, которые, как сейчас известно, в значительной мере базируются на использовании реакций твердых тел друг с другом. Ревизия этого предрассудка, тормозившего развитие химии твердого тела, наступила только в двадцатых годах нашего столетия. И, конечно, не случайно инициаторами этой ревизии явился Густав Тамманн и его школа, теснейшим образом связанная с металловедением. Тамманн, Гедвалль, позже Яндер и, в меньшей мере, Кольшюттер воочию показали существование десятков и сотен химических реакций, протекающих без явного участия газов или жидкостей. Общее признание этого факта пришло не сразу, а после длительной дискуссии. Наибольшее упорство в защите старых взглядов проявил болгарский исследователь Баларев, пытавшийся доказать, что во всех случаях, когда наблюдается непосредственно взаимодействие твердых тел, в действительности реакция протекает в тонкой, ускользающей от внимания пленке жидкости.

Временные законы и механизм реакций в твердой фазе были в значительной мере разъяснены последующими работами школы Тамманна и, в особенности, исследованиями Яндера, Фольмара, Топли, Юма, Рогинского, Гарнера, Фишбека, Вагнера, причем каждый из этих исследователей возглавляет более или менее многочисленную группу учеников. В результате число исследований, посвященных кинетике реакции твердых тел, исчисляется сотнями, и кинетика процессов в твердой фазе заняла прочное место в общем учении о химическом процессе в виде обширного и быстро развивающегося раздела. Немало исследований посвящено также кинетике процессов, протекающих с аморфными телами

и коллоидными растворами. Таким образом, реакции во всех основных агрегатных состояниях вошли в круг кинетических исследований.

Расширение круга охватываемых агрегатных состояний сопровождается огромным расширением освоенной области температур. Критическая температура воды 374° , поэтому весь диапазон температур, о котором могла идти речь в первый период развития кинетики, не превышал 400° . Фактически из этого диапазона использовалось всего лишь около 100° . Включение в круг исследований газов и твердых тел позволило сильно отодвинуть границу области в сторону высоких температур. Существенную роль при этом сыграли электрические методы нагрева. Применение графита в качестве проводника дает возможность работать до 3000° . Выше можно идти только путем использования дугового нагрева («Дуговые печи»). Наконец, при проведении реакции непосредственно в дуге по данным Энгеля и Стейнбока достижимы температуры до 5000° . Много ценных кинетических наблюдений, относящихся к высокотемпературной области, заключено в работах Габера, Таммана и Руффа. Интерес к этой области вызывается запросами металлургии, представляющей в значительной своей части раздел химических высоких температур, развитием ряда химических высокотемпературных производств (карбиды, цианиды и т. д.) и усиление значения процессов горения в двигателях внутреннего сгорания.

Повышение температур, по принципу Ле-Шателье, повышает выхода эндотермических реакций. Одновременно с повышением температуры для большинства реакций, как идущих с поглощением, так и с выделением тепла, возрастают абсолютные скорости. Обе эти особенности широко используются современной кинетикой. Из отдельных результатов заслуживает специального упоминания создание методов получения высоких концентраций свободных атомов и радикалов. Эти методы имели первостепенную роль в развитии теоретической кинетики. Недостатком высокотемпературных процессов являются большие энергетические потери, неизбежные при попытках сохранения эндотермических продуктов при обычных температурах, и малая избирательность процесса. Как правило, в зоне реакции за время пребывания в ней реагирующих веществ успевает установиться равновесие, соответствующее высокой температуре, и присутствует весь набор веществ, соответствующих этому равновесию. Окончательные результаты зависят от быстроты охлаждения, т. е. от условия заделки.

Долгое время могло казаться, что область низких температур не представляет никакого кинетического интереса в силу экспоненциальной зависимости скорости от температуры. Это, вообще говоря, справедливо для гомогенных реакций между обычными насыщенными молекулами, но неверно для каталитических реакций. На высокоактивных катализаторах ряд обычных реакций протекает со значительными скоростями при температурах ниже 0° . К их числу принадлежат хотя бы окисление водорода, окисление окиси углерода, гидрирование олефинов и др.

Вторая группа реакций, легко протекающих при низких температурах, это реакции свободных атомов, радикалов и ненасыщенных молекул, т. е. веществ, для которых энергия активации часто близка к нулю; низкие температуры увеличивают вероятность и длительность их контакта на поверхностях. Действительно, этим путем, отправляясь от атомов и радикалов, полученных в разряде, Хартеку, Гайбу и другим исследователям удалось осуществить при температуре жидкого воздуха весьма интересные процессы — получение перекиси водорода, озона, новых гидридов металлов. Действия атомов кислорода в этих условиях на аммиак, метиламин, бензол, этилен и др. приводят к образованию весьма неустойчивых и пока малоизученных продуктов присоединения. Эти процессы, повидимому, смогут впоследствии приобрести самостоятельное техническое значение ввиду своеобразия продуктов и весьма высоких выходов. К упомянутым двум группам низкотемпературных реакций надо присоединить реакции в сжиженных газах, служащих растворите-

лями, из коих наибольшее распространение и интерес имеют реакции в жидком аммиаке.

Из технических процессов, проводимых при низких температурах, notable окисление окиси азота, скорость которого быстро растет с уменьшением температуры, вплоть до температуры жидкого воздуха. Крайне интересны процессы полимеризации непредельных соединений, протекающие с весьма большими скоростями при температурах в -70°C и даже еще ниже на галлоидпроизводных бора и алюминия. При этом удается запolyмеризовать соединения, в обычных условиях неполимеризующиеся или полимеризующиеся нежелательным образом, и получить полимеры более высокого качества. Продуктом такой низкотемпературной полимеризации являются новые искусственные каучуки, по физико-химическим свойствам и простоте сырья представляющих одно из наиболее интересных достижений современной химии высокополимерных соединений.

Таким образом, область температур, охватываемая современной кинетикой, лежит в пределах от 90°K и до 5000°K .

Не менее поразительно расширение диапазона давлений. В начальный период развития кинетики реакции проводились исключительно при давлениях, близких к атмосферному. Стремление к увеличению выходов при реакциях, идущих с уменьшением числа молекул, и к увеличению скоростей побудило исследователей разных стран заняться систематическим изучением химических реакций при высоких давлениях.

Переход к повышенным давлениям оказался в ряде случаев весьма эффективным и открыл новые широкие возможности синтеза (метанол, аммиак, бергенизация топлива и т. д.). Это в свою очередь поставило перед кинетикой множество новых проблем, связанных с временным ходом и механизмом процесса при высоких давлениях.

Успешное применение давлений в десятки и сотни атмосфер вызвало естественный интерес к сверхвысоким давлениям в тысячи и десятки тысяч атмосфер. Первые работы, поставленные в этой области Когеном с сотрудниками, принесли мало интересного из-за неудачного выбора объектов; однако за последнее десятилетие целому ряду исследователей удалось обнаружить новые и весьма интересные кинетические явления. Оказалось, что уже простое сдавливание до нескольких тысяч атмосфер весьма сильно ускоряет многие известные процессы и вызывает новые. Сверхвысокие давления особенно благоприятны для аллотропических превращений и полимеризации. Из процессов последней группы отметим хотя бы образование каучукообразных веществ прямым сдавливанием этилена и ряд новых синтезов пластических материалов. В этой же области давлений чрезвычайно ускоряется каталитический синтез аммиака, выход которого приближается к 100%.

Интереснейшая область сверхвысоких давлений завоевана для химии почти целиком многолетним упорным трудом Бриджмена. В последних своих работах Бриджмен доходит до пятидесяти тысяч атмосфер. Нет сомнений, что и этот предел давлений, достижимых в настоящее время при медленном изотермическом сжатии, будет в дальнейшем меняться. Путем адиабатического сжатия, сопровождающегося резким разогревом, следуя Рамзауэру, можно пойти еще выше. Вся область от 2000 ат и выше пока еще не освоена в промышленном масштабе, и здесь кинетика подготавливает почву для технического использования сверхвысоких давлений. Пока, за пятьдесят лет, область кинетических исследований расширилась в сторону высоких давлений примерно в 100 000 раз. Успехи пьезохимии неразрывно связаны с успехами металлургии специальных сталей, создавшей материалы, способные выдерживать столь большие давления, не разрушаясь механически и химически.

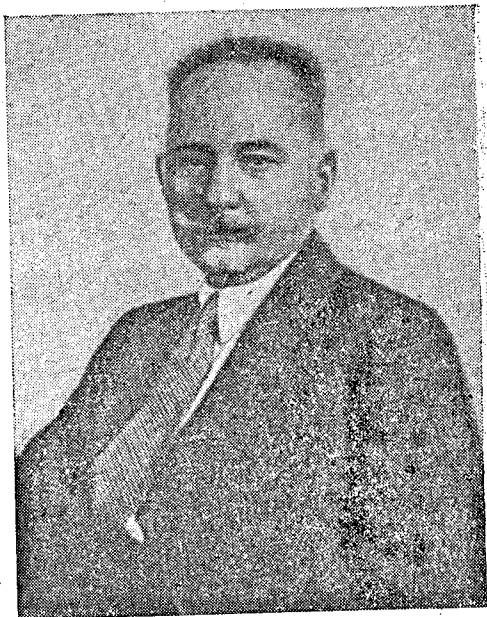
Расширение области кинетических исследований в сторону низких давлений столь же тесно связано с успехами техники высокого вакуума, обусловленными развитием электровакуумной промышленности. Чем ниже давление, тем проще молекулярно-кинетические условия и тем легче обнаружение и изучение промежуточных продуктов, что в сочетании с

легкостью очистки и разделения веществ вызвало широкое использование высокого вакуума в кинетике. Особенно эффективными вакуумные методы оказались в области изучения контактных процессов. В настоящее время разрежение до 10^{-6} мм Нг, т. е. почти до 10^{-9} ат, прочно вошло в кинетический обиход. Примерно около 10^{-4} мм проходит граница давлений, непосредственно используемых для проведения процессов; таким образом, весь диапазон давлений, при которых в современной кинетике изучаются химические реакции, равен примерно 10^{12} !

Уже при первых кинетических исследованиях исследователям пришлось столкнуться с каталитическими процессами; в частности, классическая работа Вильгельми по гидролизу сахара проводилась в присутствии кислоты, т. е. она относится к категории реакций кислотного катализа. Однако только много позже, в начале XX века, в значительной степени благодаря работам Оствальда, катализ был осознан как кинетическое явление. К этому времени наметилась перспектива превращения каталитических производств в ведущую группу процессов химической технологии, составившего одно из характернейших явлений в развитии химической технологии последующих десятилетий. Это вызвало усиление внимания к каталитическим реакциям со стороны кинетиков, приведшее после работ Боденштейна, Лэнгмюра и их последователей к слиянию в единую дисциплину кинетики в собственном смысле слова и катализа, долгое время существовавших в качестве независимых, несвязанных друг с другом разделов.

Вскрытая к этому времени роль адсорбционных стадий в катализе привлекала в рамки кинетики частично и область адсорбционных процессов. Сближению с последней способствовало открытие Тейлором активированной сорбции, отличающейся всеми кинетическими особенностями обычных химических реакций и представляющей новую большую группу химических поверхностных процессов. С точки зрения учения о химическом процессе катализ — это только один из типов ускорения химического процесса. Однако многообразие каталитических эффектов столь велико, возможности, которые открывают каталитические методы управления процессами, столь многообразны и техническое значение этих методов настолько превосходит техническое значение всех других методов ускорения химических реакций, что и после включения в рамки кинетики катализ сохранил полностью самостоятельное значение и по своей значимости сравним со всей остальной кинетикой в целом. Это — самый обширный, самый важный в прикладном отношении и самый независимый раздел современной кинетики.

В начале своего существования кинетика занималась только скоростями процессов, идущих при участии единственной формы энергии — тепловой. Этот тип реакции всегда останется наиболее распространенным хотя бы потому, что при воздействии любых других форм энергии на систему приходится учитывать переходы этой энергии в тепло и уча-



Макс Боденштейн



Ирвинг Лэнгмюр

стию тепла. Однако монопольное положение тепловых реакций сохранилось недолго. К нему на равных началах в качестве разделов в кинетике присоединились: а) фотохимия, начавшая свое существование в качестве самостоятельного раздела физической химии, и естественно, влившаяся в состав современной кинетики, как раздел, посвященный химическим процессам, вызванным светом, б) электрохимия газов и паров, возникшая в последние годы в связи с открытием разнообразных химических процессов, протекающих в электрических разрядах разных типов. Вместе с учением о химических процессах, вызываемых прохождением электрического тока через жидкости и твердые тела, учение о химических реакциях в электрическом разряде образует электрохимический раздел кинетики.

Мы упоминали уже о сильном действии сверхвысоких давлений на химические реакции. Действия эти столь значительны и своеобразны, что влияние тепловой энергии от-

ходит на второй план и центральным делается непосредственное влияние сдвигания на реакцию. Это дает право говорить о пьезохимических процессах и рассматривать пьезохимию как раздел кинетики, в котором изучаются непосредственные воздействия механической энергии на химические реакции. Менее ясны перспективы и возможности воздействия на химическую реакцию акустических колебаний. Ультразвуковые колебания оказывают в ряде случаев довольно сильное влияние на различные химические процессы, но в противоположность процессам диспергирования и коагуляции, для которых очевидна возможность прямого воздействия ультразвуковых колебаний, в остальных случаях имеются основания думать, что ускорение химической реакции не связано непосредственно с акустической волной, а вызвано вторичными эффектами, обусловленными прохождением ультразвука через жидкости и газы.

С другой стороны, совершенно очевидно, что прямое воздействие на химические процессы магнитной энергии при обычной напряженности поля не сулит особых перспектив. В единичных случаях, вроде перехода параводорода в ортоводород в присутствии парамагнитных веществ, магнитное поле влияет ускоряющим образом, но на скорость обычных химических процессов эти влияния неизмеримо малы.

Мы указывали уже на включение в область химической кинетики процессов, протекающих во всех агрегатных состояниях и в аморфных телах типа стекол и высокополимерных соединений.

Необходимо подчеркнуть, что при этом в связи с возросшими запросами техники кинетика была вынуждена отказаться от исключительного исследования процессов в простейших условиях, позволяющих наиболее глубоко и полно исследовать процесс. Для техники эта сторона не име-

ет никакого значения, и решающими в выборе условий проведения процессов являются технологические и экономические моменты. Руководствуясь этими моментами, в технологии проводят химические реакции сплошь да рядом в условиях, исключительно трудных для кинетического исследования обычными методами. Так, одним из обязательных условий точного кинетического исследования является изотермичность системы. Однако техника сплошь да рядом проводит процесс в условиях сильного саморазогрева, создающего в реакционном пространстве температурные градиенты. Далее в противоположность лабораторному исследованию, при котором преобладает изучение реакций в статических условиях, на производстве преобладают динамические методы, при которых в пределах реакционного пространства имеются зоны с различными концентрациями компонентов реакций; наконец, отпадает возможность проведения реакций в условиях применимости законов идеальных газов (газы при не очень высоких давлениях, разбавленные растворы).

Особенно серьезные затруднения это создает для кинетического исследования гетерогенных реакций в газах и жидкостях. В технологических условиях для достижения высоких скоростей процессов эти реакции часто ведутся в условиях, когда химический процесс лимитируется скоростью диффузии, теплоотводом и другими вспомогательными этапами, что делает невозможным непосредственное изучение основного каталитического или химического процесса.

В быстроходном двигателе внутреннего сгорания весь процесс на протяжении одного цикла длится приблизительно 0,02 секунды. За это время происходит зажигание, распространение пламени и окончание процесса. Еще быстрее протекают процессы разложения взрывчатых веществ, особенно при детонации, при которой взрывная волна движется со скоростями в тысячи *м/сек.* При этих скоростях и среднем расстоянии между молекулами в 10^{-7} см время протекания основного процесса в отдельном слое молекулярных размеров по порядку величины равно периоду тепловых колебаний молекул (10^{-12} — 10^{-13} сек). Для таких скоростей все обычные кинетические методы наблюдения неприменимы и приходится прибегать к фотозаписям движения вспышки на быстродвижущемся барабане, к пьезокварцевым безинерционным индикаторам давления и другим методам. Таким путем удастся зафиксировать и измерить не только медленное горение, но и детонацию, и изучить ряд важных свойств этих процессов. Однако при этом нельзя непосредственно применять кинетические схемы, развитые для изотермических медленных реакций — на первый план выступают тепловые и аэродинамические факторы.

Все это вместе взятое делает невозможным ограничение рамок кинетики «тепличными» условиями, обычными для кинетических исследований предыдущего периода, и требует развития кинетики химических реакций в технических условиях, задачей которой является установление законов и выработка методов наблюдения за реакцией в реальных сложных условиях.

Таковы изменения, происшедшие в современной кинетике за последние десятилетия, превратившие кинетику из учения о скоростях химических реакций в упрощенных условиях в учение о химических процессах во всем их многообразии и сложности. Этот новый период развития кинетики только начался, и неудивительно обилие нерешенных и спорных проблем. Но большие успехи, достигнутые за последние годы, дают основание надеяться, что недалеко время превращения кинетики в законченную и строгую дисциплину.