

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»  
(ДГТУ)

---

кафедра "Химические технологии нефтегазового  
комплекса"

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ  
по дисциплине  
**"Физическая химия"**  
  
**(Часть 2)**

для обучающихся бакалавриата заочной формы обучения  
18.03.01 Химическая технология

г. Ростов-на-Дону  
2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<u>2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА</u>	3
<u>2.1 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ</u>	3
<u>2.1.1 Кинетическое уравнение химической реакции</u>	5
<u>2.1.2 Реакции нулевого порядка</u>	6
<u>2.1.3 Реакции первого порядка</u>	6
<u>2.1.4 Реакции второго порядка</u>	7
<u>2.1.5 Молекулярность элементарных реакций</u>	9
<u>2.1.6 Сложные реакции</u>	10
<u>2.1.7 Классификация сложных реакций</u>	11
<u>2.1.8 Влияние температуры на скорость реакции</u>	13
<u>2.1.9 Уравнение Аррениуса</u>	14
<u>2.1.10 Кинетика двусторонних (обратимых) реакций</u>	17
<u>2.1.11 Кинетика гетерогенных химических реакций</u>	18
<u>2.2. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ</u>	18
<u>2.3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ</u>	20
<u>2.3.1 Гомогенный катализ.</u>	22
<u>2.3.2 Автокатализ</u>	23
<u>2.3.3 Гетерогенный катализ</u>	23
<u>2.3.4 Ферментативный катализ</u>	25

## 2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Законы химической термодинамики позволяют определить направление и предел протекания возможного при данных условиях химического процесса, а также его энергетический эффект. Однако термодинамика не может ответить на вопросы о том, как осуществляется данный процесс и с какой скоростью. Эти вопросы – механизм и скорость химической реакции – и являются предметом химической кинетики.

### 2.1 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Дадим определение основному понятию химической кинетики - скорости химической реакции:

*Скорость химической реакции есть число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).*

*Скорость химической реакции есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.*

Первое определение является наиболее строгим; из него следует, что скорость химической реакции можно также выражать как изменение во времени любого параметра состояния системы, зависящего от числа частиц какого-либо реагирующего вещества, отнесенное к единице объема или поверхности - электропроводности, оптической плотности, диэлектрической проницаемости и т.д. и т.п. Однако наиболее часто в химии рассматривается зависимость концентрации реагентов от времени. В случае односторонних (необратимых) химических реакций (здесь и далее рассматриваются только односторонние реакции) очевидно, что концентрации исходных веществ во времени постоянно уменьшаются ( $\Delta C_{\text{исх}} < 0$ ), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ( $\Delta C_{\text{прод}} > 0$ ). Скорость реакции считается положительной, поэтому математически определение средней скорости реакции в интервале времени  $\Delta t$  записывается следующим образом:

$$V_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (\text{II.1})$$

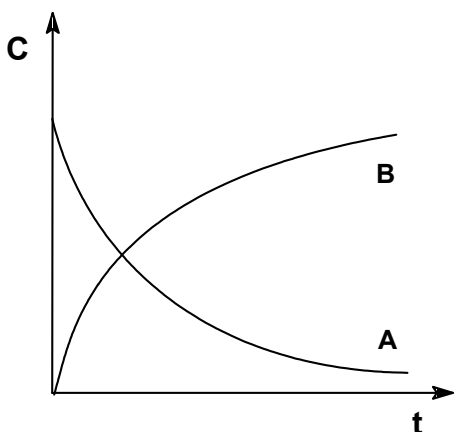
В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения; истинная (мгновенная) скорость реакции определяется как

производная от концентрации по времени:

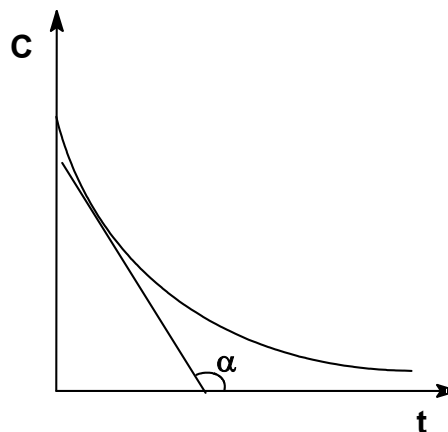
$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt} \quad (\text{II.2})$$

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени есть кинетическая кривая (рис. 2.1). Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (рис. 2.2); истинная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной:

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \text{tg } \alpha \quad (\text{II.3})$$

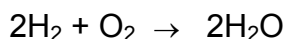


**Рис. 2.1** Кинетические кривые для исходных веществ (A) и продуктов реакции (B).



**Рис. 2.2** Графическое определение  $V_{\text{ист}}$ .

Необходимо отметить, что в том случае, если стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции не одинаковы, величина скорости реакции будет зависеть от того, изменение концентрации какого реагента определялось. Очевидно, что в реакции



концентрации водорода, кислорода и воды изменяются в различной степени, и  $\Delta C(\text{H}_2) = \Delta C(\text{H}_2\text{O}) = 2 \Delta C(\text{O}_2)$ .

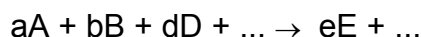
Скорость химической реакции зависит от множества факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, природы растворителя и т.д.

### 2.1.1 Кинетическое уравнение химической реакции. Порядок реакции.

Одной из задач, стоящих перед химической кинетикой, является определение состава реакционной смеси (т.е. концентраций всех реагентов) в любой момент времени, для чего необходимо знать зависимость скорости реакции от концентраций. В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше скорость химической реакции. В основе химической кинетики лежит т. н. *основной постулат химической кинетики*:

*Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.*

Т. е. для реакции



можно записать:

$$V = kC_A^x C_B^y C_D^z \dots \quad (II.4)$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  есть *константа скорости химической реакции*. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется *кинетическим уравнением* химической реакции. Очевидно, что для того, чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показателей степени при концентрациях реагирующих веществ. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции (в уравнении (II.4) соответственно  $x$ ,  $y$  и  $z$ ) есть *частный порядок реакции* по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции ( $x + y + z$ ) представляет собой *общий порядок реакции*. Следует подчеркнуть, что порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Стехиометрическое уравнение реакции представляет собой уравнение материального баланса и никоим образом не может определять характера протекания этой реакции во времени.

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции. Рассмотрим зависимость концентрации реагирующих

веществ от времени для необратимых (односторонних) реакций нулевого, первого и второго порядков.

### 2.1.2 Реакции нулевого порядка

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_0 \quad (II.5)$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ; это характерно для многих гетерогенных (идущих на поверхности раздела фаз) реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения.

### 2.1.3 Реакции первого порядка

Рассмотрим зависимость от времени концентрации исходного вещества А для случая реакции первого порядка  $A \rightarrow B$ . Реакции первого порядка характеризуются кинетическим уравнением вида (II.6). Подставим в него выражение (II.2):

$$V = k_1 C_A \quad (II.6)$$

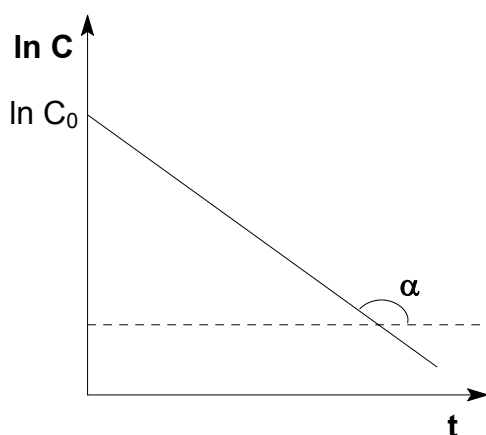
$$V = k_1 C_A = - \frac{dC}{dt} \quad (II.7)$$

После интегрирования выражения (II.7) получаем:

$$\ln C = -kt + g \quad (II.8)$$

Константу интегрирования  $g$  определим из начальных условий: в момент времени  $t = 0$  концентрация  $C$  равна начальной концентрации  $C_0$ . Отсюда следует, что  $g = \ln C_0$ . Получаем:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (II.9)$$



**Рис. 2.3** Зависимость логарифма концентрации от времени для реакций первого порядка.

Т.о., логарифм концентрации для реакции первого порядка линейно зависит от времени (рис. 2.3) и константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

$$k_1 = - \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{II.10})$$

Из уравнения (II.9) легко получить выражение для константы скорости односторонней реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (\text{II.11})$$

Еще одной кинетической характеристикой реакции является *период полупревращения*  $t_{1/2}$  - время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной. Выразим  $t_{1/2}$  для реакции первого порядка, учитывая, что  $C = \frac{1}{2}C_0$ :

$$\ln (\frac{1}{2}C_0) = \ln C_0 - k_1 t \quad (\text{II.12})$$

Отсюда

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (\text{II.13})$$

Как видно из полученного выражения, период полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

#### 2.1.4 Реакции второго порядка

Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_2 C_A^2 \quad (\text{II.14})$$

либо

$$V = k_2 C_A C_B \quad (\text{II.15})$$

Рассмотрим простейший случай, когда кинетическое уравнение имеет вид (II.14) или, что то же самое, в уравнении вида (II.15) концентрации исходных веществ одинаковы; уравнение (II.14) в этом случае можно переписать следующим образом:

$$V = k_2 C^2 = - \frac{dC}{dt} \quad (\text{II.16})$$

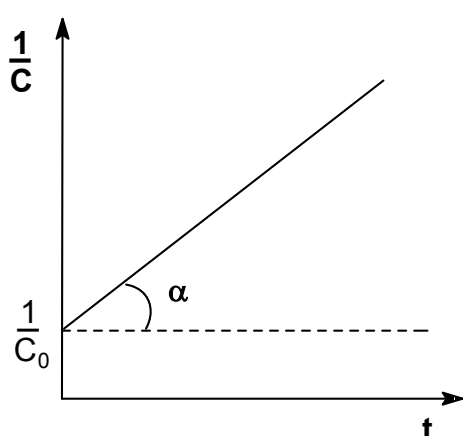
После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + g \quad (\text{II.17})$$

Постоянную интегрирования  $g$ , как и в предыдущем случае, определим из начальных условий. Получим:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + \frac{1}{C_0} \quad (\text{II.18})$$

Т.о., для реакций второго порядка, имеющих кинетическое уравнение вида (II.14), характерна линейная зависимость обратной концентрации от времени (рис. 2.4) и константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени:



$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{II.19})$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (\text{II.20})$$

**Рис. 2.4** Зависимость обратной концентрации от времени для реакций второго порядка.

Если начальные концентрации реагирующих веществ  $C_{O,A}$  и  $C_{O,B}$  различны, то константу скорости реакции находят интегрированием уравнения (II.21), в котором  $C_A$  и  $C_B$  - концентрации реагирующих веществ в момент времени  $t$  от начала реакции:

$$V = - \frac{dC}{dt} = k_2 C_A C_B \quad (\text{II.21})$$

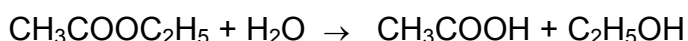
В этом случае для константы скорости получаем выражение

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{O,A} - C_{O,B})} \ln \frac{C_{O,B} C_A}{C_{O,A} C_B} \quad (\text{II.22})$$

Порядок химической реакции есть формально-кинетическое понятие, физический смысл которого для элементарных (одностадийных) реакций



закljučается в следующем: порядок реакции равен числу одновременно изменяющихся концентраций. В случае элементарных реакций порядок реакции может быть равен сумме коэффициентов в стехиометрическом уравнении реакции; однако в общем случае порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и зависит от условий проведения реакции. Рассмотрим в качестве примера элементарную реакцию гидролиза этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), кинетика которой изучается в лабораторном практикуме по физической химии:



Если проводить эту реакцию при близких концентрациях этилацетата и воды, то общий порядок реакции равен двум и кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{II.23})$$

При проведении этой же реакции в условиях большого избытка одного из реагентов (воды или этилацетата) концентрация вещества, находящегося в избытке, практически не изменяется и может быть включена в константу скорости; кинетическое уравнение для двух возможных случаев принимает следующий вид:

1) Избыток воды:

$$V = k' [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad (\text{II.24})$$

$$k' = k [\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{II.25})$$

2) Избыток этилацетата:

$$V = k'' [\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{II.26})$$

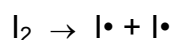
$$k'' = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad (\text{II.27})$$

В этих случаях мы имеем дело с т.н. реакцией *псевдопервого* порядка. Проведение реакции при большом избытке одного из исходных веществ используется для определения частных порядков реакции.

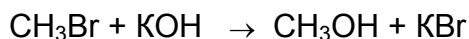
### 2.1.5 Молекулярность элементарных реакций

*Элементарными* (простыми) называют реакции, идущие в одну стадию. Их принято классифицировать по *молекулярности* – числу частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

*Мономолекулярные* - реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы (изомеризация, диссоциация и т. д.):



*Бимолекулярные* - реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных):



*Тримолекулярные* - реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:

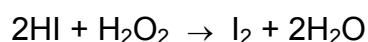


Реакции с молекулярностью более трех неизвестны.

Для элементарных реакций, проводимых при близких концентрациях исходных веществ, величины молекулярности и порядка реакции совпадают. Тем не менее, никакой четко определенной взаимосвязи между понятиями молекулярности и порядка реакции не существует, поскольку порядок реакции характеризует кинетическое уравнение реакции, а молекулярность - механизм реакции.

### 2.1.6 Сложные реакции

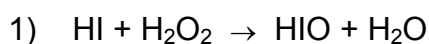
*Сложными* называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию. Рассмотрим в качестве примера одну из сложных реакций, кинетика и механизм которой хорошо изучены:



Данная реакция является реакцией второго порядка; её кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k [\text{H}_2\text{O}_2][\text{HI}] \quad (\text{II.28})$$

Изучение механизма реакции показало, что она является двухстадийной (протекает в две стадии):



Скорость первой стадии  $V_1$  много больше скорости второй стадии  $V_2$  и общая скорость реакции определяется скоростью более медленной стадии, называемой поэтому скоростьюопределяющей или лимитирующей.

Сделать вывод о том, является реакция элементарной или сложной, можно на основании результатов изучения её кинетики. Реакция является сложной, если экспериментально определенные частные порядки реакции не совпадают с коэффициентами при исходных веществах в стехиометрическом уравнении реакции; частные порядки сложной реакции могут быть дробными либо отрицательными, в кинетическое уравнение сложной реакции могут входить концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции.

### 2.1.7 Классификация сложных реакций

#### *Последовательные реакции.*

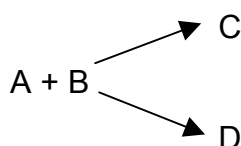
Последовательными называются сложные реакции, протекающие таким образом, что вещества, образующиеся в результате одной стадии (т.е. продукты этой стадии), являются исходными веществами для другой стадии. Схематически последовательную реакцию можно изобразить следующим образом:



Число стадий и веществ, принимающих участие в каждой из стадий, может быть различным.

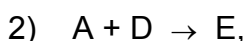
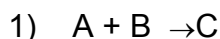
#### *Параллельные реакции.*

Параллельными называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции, например, два или более изомера:



#### *Сопряженные реакции.*

Сопряженными принято называть сложные реакции, протекающие следующим образом:

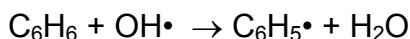
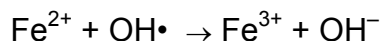


причем одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество А, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество В – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции – *акцептор*. Например, бензол в водном растворе не окисляется

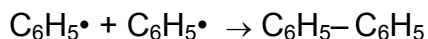
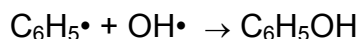
пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит превращение его в фенол и дифенил. Механизм реакции следующий. На первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и бензолом:



Происходит также рекомбинация радикалов:

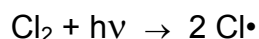


Т.о., обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала  $\text{OH}\cdot$ .

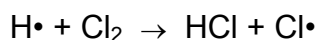
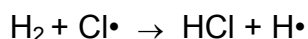
### *Цепные реакции.*

Цепными называют реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии, которые мы рассмотрим на примере фотохимической реакции образования хлороводорода.

#### *1. Зарождение цепи (инициация):*

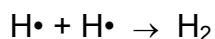


#### *2. Развитие цепи:*



Стадия развития цепи характеризуется числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу - длиной цепи.

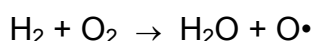
#### *3. Обрыв цепи (рекомбинация):*



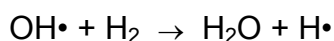
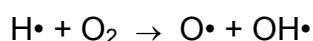
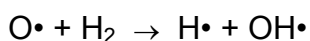
Обрыв цепи возможен также при взаимодействии активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда.

Реакция образования хлороводорода является примером неразветвленной цепной реакции - реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей. Разветвленными называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т.е. число активных частиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом:

1. *Инициация:*



2. *Развитие цепи:*



### 2.1.8 Влияние температуры на скорость реакции

Константа скорости реакции есть функция от температуры; повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое правило:

*При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.*

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, есть *температурный коэффициент константы скорости реакции*  $\gamma$ . Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (\text{II.29})$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (\text{II.30})$$

Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma$  сам является

функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах  $\gamma$  становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

### 2.1.9 Уравнение Аррениуса

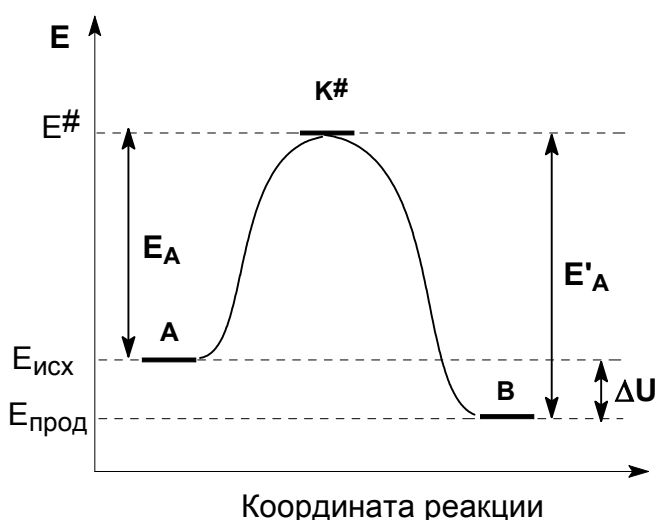
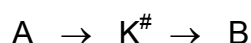
Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии - энергией активации.

*Энергия активации есть минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.*

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции



Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого активированным комплексом:



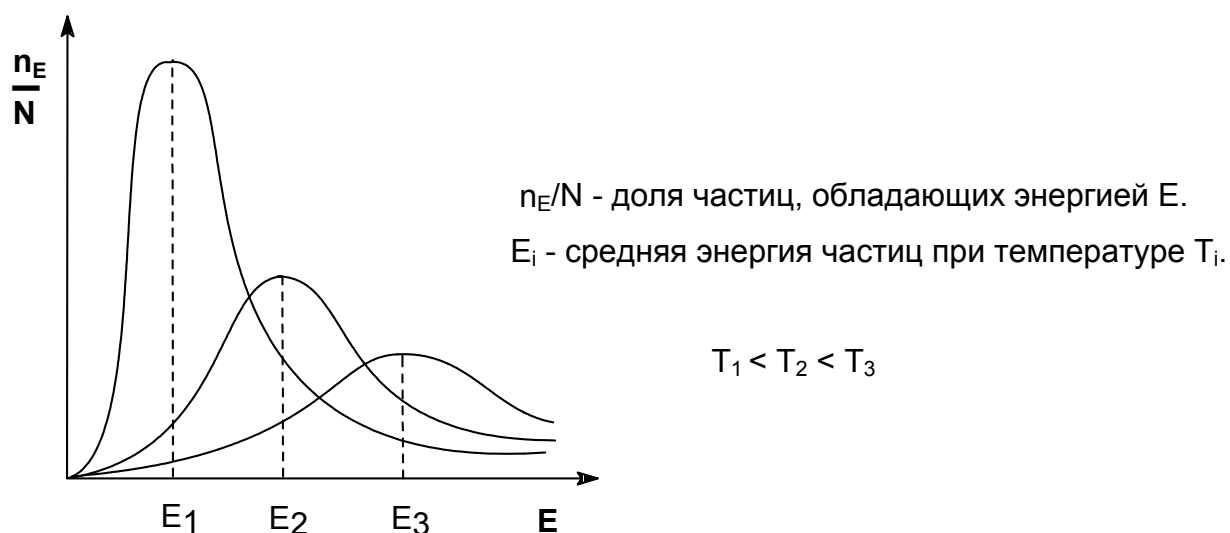
$E_{\text{исх}}$  - средняя энергия частиц исходных веществ.

$E_{\text{прод}}$  - средняя энергия частиц продуктов реакции.

**Рис. 2.5** Энергетическая диаграмма химической реакции.

Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода *энергетический барьер*. Энергия активации реакции приближённо равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов. Очевидно, что если прямая реакция является экзотермической, то энергия активации обратной реакции  $E'_A$  выше, нежели энергия активации прямой реакции  $E_A$ . Энергии активации прямой и обратной реакции связаны друг с другом через изменение внутренней энергии в ходе реакции. Вышесказанное можно проиллюстрировать с помощью энергетической диаграммы химической реакции (рис. 2.5).

Поскольку температура есть мера средней кинетической энергии частиц, повышение температуры приводит к увеличению доли частиц, энергия которых равна или больше энергии активации, что приводит к увеличению константы скорости реакции (рис.2.6):



**Рис. 2.6** Распределение частиц по энергии

Рассмотрим термодинамический вывод выражения, описывающего зависимость константы скорости реакции от температуры и величины энергии активации - уравнения Аррениуса. Согласно уравнению изобары Вант-Гоффа,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{II.31})$$

Поскольку константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакции, можно переписать выражение (II.31) следующим образом:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{II.32})$$

Представив изменение энтальпии реакции  $\Delta H^\circ$  в виде разности двух величин  $E_1$  и  $E_2$ , получаем:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C \quad (\text{II.33})$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C \quad (\text{II.34})$$

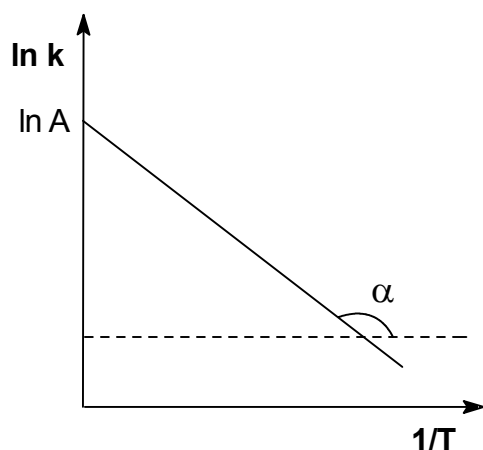
Здесь  $C$  – некоторая константа. Постулировав, что  $C = 0$ , получаем уравнение Аррениуса, где  $E_A$  – энергия активации:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{II.35})$$

После неопределенного интегрирования выражения (II.35) получим уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (\text{II.36})$$

$$k = A \exp \left( \frac{E_A}{RT} \right) \quad (\text{II.37})$$



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_A}{R} \quad (\text{II.38})$$

**Рис.2.7** Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.



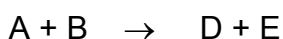
Здесь  $A$  - постоянная интегрирования. Из уравнения (II.37) нетрудно показать физический смысл предэкспоненциального множителя  $A$ , который равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности. Как видно из выражения (II.36), логарифм константы скорости линейно зависит от обратной температуры (рис.2.7); величину энергии активации  $E_A$  и логарифм предэкспоненциального множителя  $A$  можно определить графически (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат).

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре  $T_1$ , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре  $T_2$ :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{II.39})$$

#### 2.1.10 Кинетика двусторонних (обратимых) реакций

Химические реакции часто являются двусторонними (обратимыми), т.е. могут протекать при данных условиях в двух противоположных направлениях (понятие обратимая реакция следует отличать от термодинамического понятия обратимый процесс; двусторонняя реакция обратима в термодинамическом смысле лишь в состоянии химического равновесия). Рассмотрим элементарную двустороннюю реакцию



Скорость уменьшения концентрации вещества  $A$  при протекании прямой реакции определяется уравнением (II.40):

$$V_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (\text{II.40})$$

а скорость возрастания концентрации вещества  $A$  в результате протекания обратной реакции - уравнением (II.41):

$$V_2 = \frac{dC_A}{dt} = k_2 C_D C_E \quad (\text{II.41})$$

Общая скорость двусторонней реакции в любой момент времени равна разности скоростей прямой и обратной реакции:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E \quad (\text{II.42})$$

По мере протекания двусторонней реакции скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции - увеличивается; в некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакции становятся равными и концентрации реагентов перестают изменяться. Таким образом, в результате протекания в закрытой системе двусторонней реакции система достигает состояния химического равновесия; при этом константа равновесия будет равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} \quad (II.43)$$

### 2.1.11 Кинетика гетерогенных химических реакций

Когда реакция совершается между веществами, находящимися в разных фазах гетерогенной системы, основной постулат химической кинетики становится неприменимым. В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов обычно играют молекулы, связанные химическими силами с поверхностью раздела фаз (химически адсорбированные на поверхности). Во всяком гетерогенном химическом процессе можно выделить следующие стадии:

1. *Диффузия реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз.*
2. *Активированная адсорбция частиц реагентов на поверхности.*
3. *Химическое превращение адсорбированных частиц.*
4. *Десорбция образовавшихся продуктов реакции.*
5. *Диффузия продуктов реакции из реакционной зоны.*

Стадии 1 и 5 называются диффузионными, стадии 2, 3 и 4 - кинетическими. Универсального выражения для скорости гетерогенных химических реакций не существует, поскольку каждая из выделенных стадий может являться лимитирующей. Как правило, при низких температурах скорость гетерогенной реакции определяют кинетические стадии (т.н. *кинетическая область* гетерогенного процесса; скорость реакции в этом случае сильно зависит от температуры и величины площади поверхности раздела фаз; порядок реакции при этом может быть любым). При высоких температурах скорость процесса будет определяться скоростью диффузии (*диффузионная область* гетерогенной реакции, характеризующаяся, как правило, первым порядком реакции и слабой зависимостью скорости процесса от температуры и площади поверхности раздела фаз).

## 2.2 ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Передача энергии для активации вступающих во взаимодействие молекул может осуществляться либо в форме теплоты (т. н. темновые реакции), либо в виде квантов электромагнитного излучения. Реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами электромагнитного излучения видимой области спектра, называют фотохимическими реакциями. При всех фотохимических процессах выполняется закон Гротгуса:

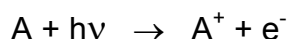
*Химическое превращение вещества может вызвать только то излучение, которое поглощается этим веществом.*

Взаимодействие света с веществом может идти по трем возможным направлениям:

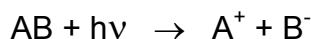
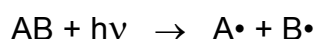
1. *Возбуждение частиц* (переход электронов на высележащие орбитали):



2. *Ионизация частиц* за счет отрыва электронов:



3. *Диссоциация молекул* с образованием свободных радикалов (гомолитическая) либо ионов (гетеролитическая):



Между количеством лучистой энергии, поглощенной молекулами вещества, и количеством фотохимически прореагировавших молекул существует соотношение, выражаемое законом фотохимической эквивалентности Штарка-Эйнштейна:

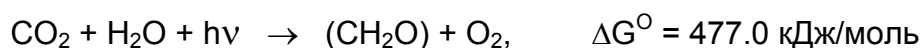
*Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных веществом квантов электромагнитного излучения.*

Поскольку фотохимическая реакция, как правило, включает в себя и т.н. вторичные процессы (например, в случае цепного механизма), для описания реакции вводится понятие квантовый выход фотохимической реакции:

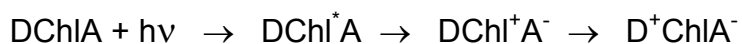
*Квантовый выход фотохимической реакции  $\gamma$  есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.*

Квантовый выход реакции может варьироваться в очень широких пределах: от  $10^{-3}$  (фотохимическое разложение метилбромиды) до  $10^6$  (цепная реакция водорода с хлором); в общем случае, чем более долгоживущей является активная частица, тем с большим квантовым выходом протекает фотохимическая реакция.

Важнейшими фотохимическими реакциями являются реакции фотосинтеза, протекающие в растениях с участием хлорофилла. Процесс фотосинтеза составляют две стадии: световая, связанная с поглощением фотонов, и значительно более медленная темновая, представляющая собой ряд химических превращений, осуществляемых в отсутствие света. Суммарный процесс фотосинтеза заключается в окислении воды до кислорода и восстановлении диоксида углерода до углеводов:



Протекание данного окислительно-восстановительного процесса (связанного с переносом электронов) возможно благодаря наличию в реакционном центре хлорофилла Chl донора D и акцептора A электронов; перенос электронов происходит в результате фотовозбуждения молекулы хлорофилла:



Возникающие в данном процессе заряженные частицы  $\text{D}^+$  и  $\text{A}^-$  принимают участие в дальнейших окислительно-восстановительных реакциях темновой стадии фотосинтеза.

## 2.3 КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Скорость химической реакции при данной температуре определяется скоростью образования активированного комплекса, которая, в свою очередь, зависит от величины энергии активации. Во многих химических реакциях в структуру активированного комплекса могут входить вещества, стехиометрически не являющиеся реагентами; очевидно, что в этом случае изменяется и величина энергии активации процесса. В случае наличия нескольких переходных состояний реакция будет идти в основном по пути с наименьшим активационным барьером.

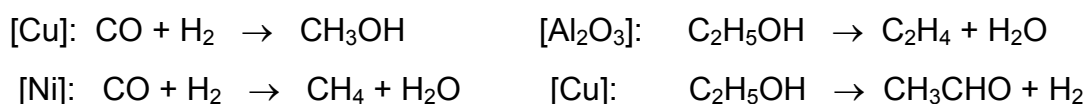
*Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.*

Различают положительный и отрицательный катализ (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), хотя часто под термином "катализ" подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют ингибированием.

Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но стехиометрически не являющееся реагентом, называется *катализатором*. Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как специфичность и селективность действия.

*Специфичность* катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

*Селективность* катализатора - способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты:



Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора (рис. 2.8).

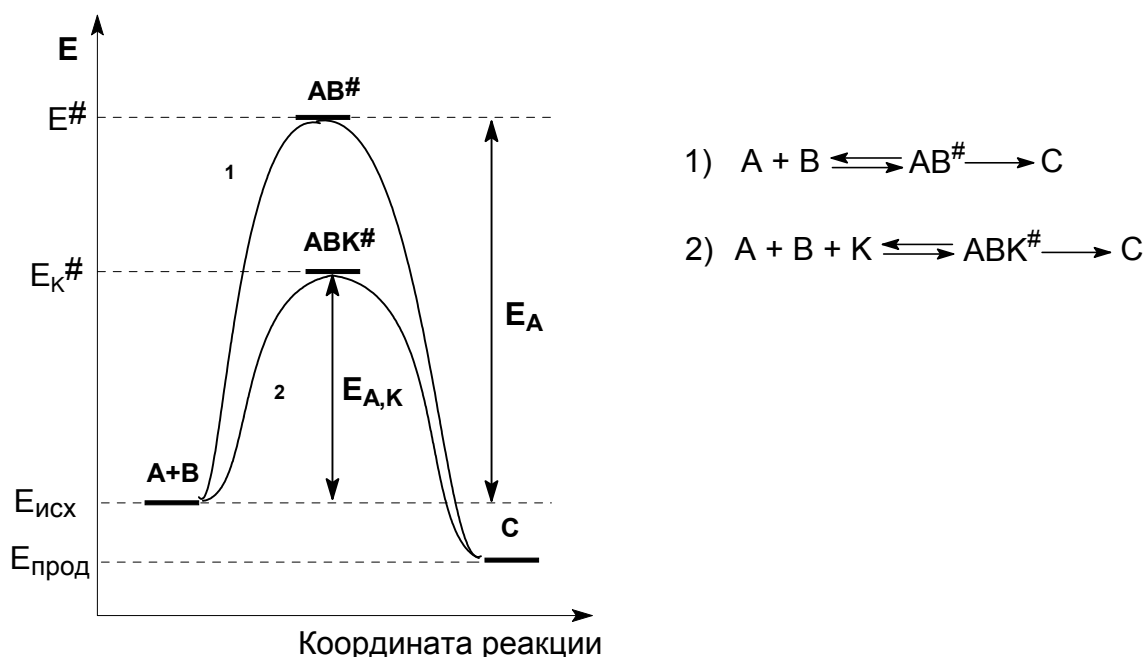
Поскольку, согласно уравнению Аррениуса, константа скорости химической реакции находится в экспоненциальной зависимости от величины энергии активации, уменьшение последней вызывает значительное увеличение константы скорости. Действительно, если предположить, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса (II.32) для каталитической и некаталитической реакций близки, то для отношения констант скорости можно записать:

$$\frac{k_k}{k} = \frac{A_k}{A} \exp\left(\frac{E_A - E_{A,k}}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{-\Delta E_A}{RT}\right) \quad (\text{II.44})$$

Если  $\Delta E_A = -50$  кДж/моль, то отношение констант скоростей составит  $27 \cdot 10^5$  раз (действительно, на практике такое уменьшение  $E_A$  увеличивает скорость реакции приблизительно в  $10^5$  раз).

Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса (процесса,  $\Delta G$  ( $\Delta F$ ) которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.



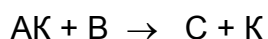
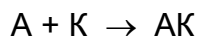
**Рис. 2.8** Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

### 2.3.1 Гомогенный катализ.

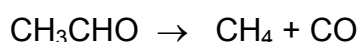
Гомогенный катализ – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты. Рассмотрим некоторую реакцию



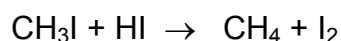
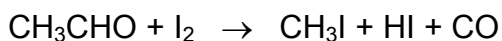
В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются частицы промежуточного соединения АК и затем (через активированный комплекс АВК#) конечный продукт реакции с регенерацией катализатора:



Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой  $E_A = 190$  кДж/моль:



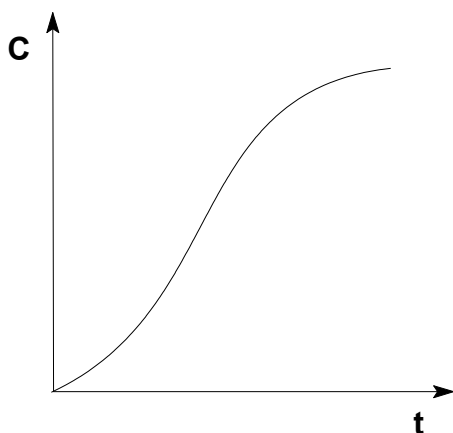
В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:



Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль; константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в  $10^5$  раз. Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода  $H^+$ .

### 2.3.2 Автокатализ.

Автокатализ – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов. В качестве примера можно привести катализируемую ионами водорода реакцию гидролиза сложных эфиров. Образующаяся при гидролизе кислота диссоциирует с образованием протонов, которые ускоряют реакцию гидролиза. Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться; кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции имеет характерный S-образный вид (рис. 2.9).

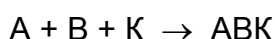


**Рис. 2.9** Кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции

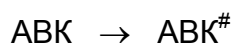
### 2.3.3 Гетерогенный катализ.

Гетерогенный катализ – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

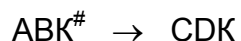
1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения:



3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.

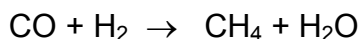


6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Специфической особенностью гетерокаталитических процессов является способность катализатора к промотированию и отравлению.

*Промотирование* - увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промогаторов). Например, для катализируемой металлическим никелем реакции





введение в никелевый катализатор небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.

*Отравление* - резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (т. н. каталитических ядов). Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.

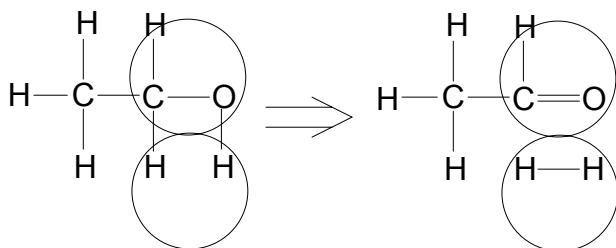
Для объяснения этих особенностей гетерогенно-каталитических процессов Г.Тэйлором было высказано следующее предположение: каталитически активной является не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые её участки – т.н. *активные центры*, которыми могут являться различные дефекты кристаллической структуры катализатора (например, выступы либо впадины на поверхности катализатора). В настоящее время нет единой теории гетерогенного катализа. Для металлических катализаторов была разработана теория мультиплетов. Основные положения мультиплетной теории состоят в следующем:

1. Активный центр катализатора представляет собой совокупность определенного числа адсорбционных центров, расположенных на поверхности катализатора в геометрическом соответствии со строением молекулы, претерпевающей превращение.

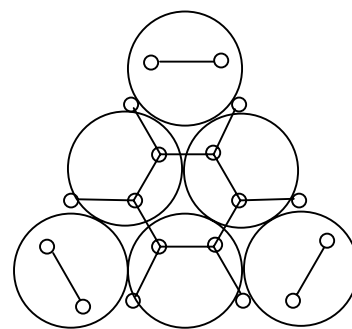
2. При адсорбции реагирующих молекул на активном центре образуется мультиплетный комплекс, в результате чего происходит перераспределение связей, приводящее к образованию продуктов реакции.

Теорию мультиплетов называют иногда теорией геометрического подобия активного центра и реагирующих молекул. Для различных реакций число адсорбционных центров (каждый из которых отождествляется с атомом металла) в активном центре различно – 2, 3, 4 и т.д. Подобные активные центры называются соответственно дублет, триплет, квадруплет и т.д. (в общем случае мультиплет, чему и обязана теория своим названием).

Например, согласно теории мультиплетов, дегидрирование предельных одноатомных спиртов происходит на дублете, а дегидрирование циклогексана - на секстете (рис. 2.10 – 2.11); теория мультиплетов позволила связать каталитическую активность металлов с величиной их атомного радиуса.



**Рис. 2.10** Дегидрирование спиртов на дублете.



**Рис. 2.11** Дегидрирование циклогексана на секстете.

### 2.3.4 Ферментативный катализ.

Ферментативный катализ - каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:

1. *Высокая активность*, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , составляет  $56 \text{ с}^{-1}$ ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна  $3.5 \cdot 10^7$ , т.е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7.1 кДж/моль). Константы скорости гидролиза мочевины в присутствии кислоты и уреазы различаются на тринадцать порядков, составляя  $7.4 \cdot 10^{-7}$  и  $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  (величина энергии активации составляет соответственно 103 и 28 кДж/моль).

2. *Высокая специфичность*. Например, амилаза катализирует процесс расщепления крахмала, представляющего собой цепь одинаковых глюкозных звеньев, но не катализирует гидролиз сахарозы, молекула которой составлена из глюкозного и фруктозного фрагментов.

Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат S и фермент F находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом FS, который сравнительно медленно распадается на продукт реакции P с выделением свободного фермента; т.о., стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является скоростьюопределяющей (лимитирующей).

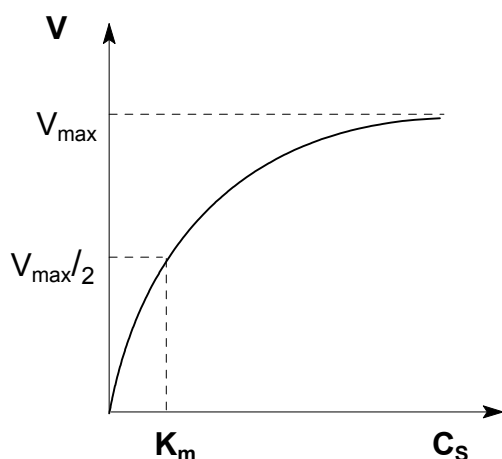


Исследование зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при неизменной концентрации фермента показали, что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции сначала увеличивается, а затем перестает изменяться (рис. 2.12) и зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается следующим уравнением:

$$V = V_{\max} \left( 1 + \frac{K_m}{C_s} \right)^{-1} \quad (\text{II.45})$$

Здесь  $K_m$  – константа Михаэлиса, численно равная концентрации субстрата при  $V = \frac{1}{2}V_{\max}$ . Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше  $K_m$ , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

Характерной особенностью действия ферментов является также высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям - pH среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале pH и температуры, причем для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении pH или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.



**Рис. 2.12** Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.