

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Саратовский государственный аграрный университет
имени Н. И. Вавилова»

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

краткий курс лекций

для студентов 3 курса

Направление подготовки
19.03.01 Биотехнология

Профиль подготовки
Биотехнология

УДК 541.18
ББК 24.5
И85

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Физическая химия» ГОУ ВПО «СГУ
им. Н.Г. Чернышевского»
М.М. Бурашникова

Кандидат химических наук, доцент кафедры естественно-научных дисциплин
Саратовского филиала Самарского медицинского института «Реавиз»
Т.В. Холкина

И85 **Химическая кинетика и катализ:** краткий курс лекций для студентов 3 курса направления подготовки 19.03.01 «Биотехнология» / Сост.: Л.А. Исайчева // ФГБОУ ВО Саратовский ГАУ. – Саратов, 2016.

Краткий курс лекций по дисциплине «Химическая кинетика» составлен в соответствии с рабочей программой дисциплины и предназначен для студентов направления подготовки 19.03.01 «Биотехнология». Краткий курс лекций содержит основные разделы формальной и теоретической химической кинетики и катализа, в том числе ферментативного катализа, знание которых необходимо для контроля и управления и технологическими процессами, т.е. создает теоретическую основу для практической деятельности инженера-биотехнолога.

УДК 541.18
ББК 24.5

© Исайчева Л.А., 2016
© ФГБОУ ВПО Саратовский ГАУ, 2016

Введение

Химическая кинетика является теоретической базой химической технологии и биотехнологических производственных процессов.

Краткий курс лекций по дисциплине «Химическая кинетика и катализ» предназначен для студентов по направлению подготовки 19.03.01 «Биотехнология». Изучение кинетики химических и каталитических процессов имеет большое теоретическое и практическое значение, так как позволяет выяснить механизм реакций, открывая пути для сознательного управления процессом; появляется возможность ускорять желательные и замедлять нежелательные химические реакции.

Освоение курса химической кинетики и катализа необходимо для успешного изучения ряда специальных дисциплин, в частности общая химическая технология, ферментативные и микробиологические технологии в пищевой промышленности.

Лекция 1

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ПОРЯДОК И МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

1.1. Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика представляет собой учение о скоростях химических реакций, о факторах, определяющих эти скорости (природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, присутствия катализаторов и др.), а также о механизме химических реакций.

Содержание кинетики химических реакций составляют два основных раздела:

- формально-математическое описание скорости реакции без учёта действительного механизма самой реакции, так называемая формальная кинетика;
- учение о механизме химического взаимодействия.

В зависимости от того, в одной или нескольких фазах находятся компоненты реакции, различают кинетику *гомогенных* реакций и кинетику *гетерогенных* реакций.

Гомогенной химической реакцией называется процесс, протекающий в одной фазе.

Гетерогенной реакцией называется процесс, протекающий на поверхности раздела фаз.

Скоростью химической реакции называется изменение количества одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице объема, а для реакций при постоянном объеме - изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Различают среднюю и истинную скорости:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$
$$v = \pm \frac{dn}{V \cdot dt} = \pm \frac{dc}{dt}$$

В выражение скорости по исходному веществу ставят знак минус, а по продукту реакции – плюс. Пусть имеется реакция: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, тогда

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt}, v_B = -\frac{dc_B}{dt}, v_C = \frac{dc_C}{dt}, v_D = \frac{dc_D}{dt}$$

Между скоростями, определенными по различным веществам, существует связь:

$$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt}$$
$$\frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D$$

1.2. Зависимость скорости реакции от концентрации. Порядок и молекулярность реакции

Скорость реакции зависит от ряда факторов (природы реагирующих веществ, концентрации, температуры и др.).

Сформулируем основной постулат химической кинетики, определяющий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: *Скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.*

Например, если реагируют вещества А и В, то

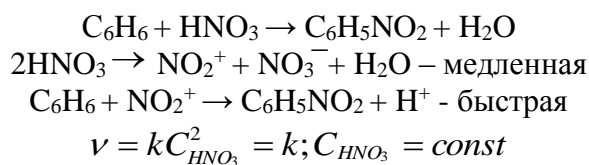
$$v = kC_A^n \cdot C_B^p.$$

Коэффициент пропорциональности k называется константой скорости химической реакции и численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Размерность k зависит от природы реагирующих веществ, равных единице. Размерность k зависит от природы реакции $[k] = \text{время}^{-1} \cdot \text{конц}^{1-r}$. Показатели степени (n , p), в которые возведены концентрации соответствующих веществ (C_A и C_B), называются порядком реакции по соответствующему веществу. Общий порядок равен сумме порядков реакций по каждому веществу или сумме показателей степеней $r = n + p$.

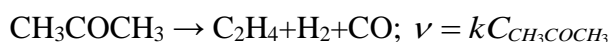
Порядок может быть целым, дробным, положительным, отрицательным и даже нулевым. Для очень многих реакций, даже сравнительно простых реакций, порядок не совпадает со стехиометрическим коэффициентом. Это объясняется тем, что реакции протекают обычно по сложным механизмам в несколько стадий, которые не находят отражения в химических уравнениях. Порядок реакции понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не отражает механизма реакции. Определяется порядок реакции экспериментально и отражает зависимость скорости реакции от концентрации вещества.

Приведем реакции различных порядков.

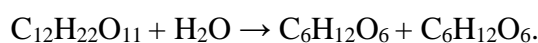
Реакции нулевого порядка. Нитрование бензола большим избытком азотной кислоты



Реакции первого порядка.



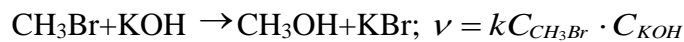
Классическим примером реакции первого порядка в растворе является гидролитический распад тростникового сахара в воде на глюкозу и фруктозу:



Согласно закону действия масс для такой реакции $v = kC_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot C_{H_2O}$, но в разбавленном водном растворе количество воды, расходуемое на гидролиз, настолько

незначительно, что можно её концентрацию считать постоянной. Тогда $v = kC_{C_{12}H_{22}O_{11}}$, что отвечает уравнению первого порядка.

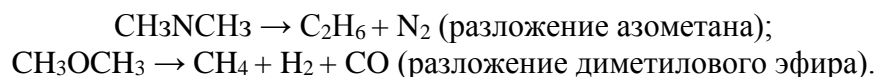
Реакции второго порядка



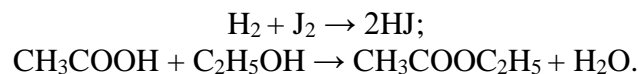
Реакции третьего порядка.



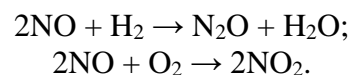
Для элементарных реакций вместо порядка реакции говорят о её молекулярности. **Молекулярность** реакции равна числу частиц (молекул, радикалов, атомов), принимающих участие в элементарной реакции или элементарном акте реакции. Молекулярность реакции всегда целочисленна, положительна и не превышает трех. Примером мономолекулярных реакций могут служить реакции изомеризации (внутримолекулярной перегруппировки), термического разложения:



Примеры бимолекулярных реакций:



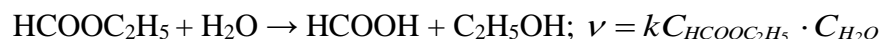
Тримолекулярных реакций известно не много. Это, например, реакции



Молекулярность - это теоретическое понятие. Она отражает механизм реакции, дает представление о том какие именно и через какие стадии идет образование продуктов.

В простых (элементарных) реакциях, протекающих в одну стадию порядок реакции и молекулярность совпадают и имеют целое положительное значение. Для большинства реакций порядок реакции меньше молекулярности. Порядок реакции зависит от условий (концентрации, давления) протекания процесса. Рассмотрим случаи несовпадения порядка реакции и молекулярности:

1) Большой избыток одного из реагирующих веществ.



Порядок = 1; молекулярность = 2.

2) Для гетерогенных реакций $CaO_{(тв)} + CO_{2(г)} \rightarrow CaCO_{3(тв)}$ учитывается концентрация только газообразных веществ: $v = kC_{CO_2}$. Порядок = 1; молекулярность = 2.

3) Сложный механизм реакции.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятия «скорость химической реакции». Приведите уравнения для средней и истинной скорости.
2. Сформулируйте основной постулат химической кинетики. В чем заключается физический смысл константы скорости реакции.
3. Дайте определение понятиям «частный порядок по компоненту», «общий порядок реакции».
4. Дайте определение понятию «молекулярность реакции». Может ли молекулярность быть больше (меньше) порядка реакции? Для каких реакций порядок и молекулярность всегда совпадают?
5. Напишите выражение скорости гомогенной реакции: $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении давления в 2 раза? (*Ответ*: в 8 раз).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М. Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

Дополнительная

1. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
2. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
3. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
4. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
5. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 2

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Раздел химической кинетики, который математически описывает зависимость скорости реакций от концентрации реагентов, называется формальной кинетикой. Аппарат формальной кинетики позволяет рассчитать количество всех участников реакции в любой момент времени. Рассмотрим кинетические уравнения односторонних реакций, порядок которых дается целым числом.

2.1. Формальная кинетика реакций нулевого порядка

Пусть C_A^0 – начальная концентрация вещества А; C_A – текущая концентрация вещества А в момент t . По определению $v = dC_A/dt = kC_A^n = k$, т.к. $n=0$ $-dC_A = kdt$.

$$\text{Возьмём определённый интеграл } \int_{C_A^0}^{C_A} -dC_A = \int_0^t kdt$$

$-(C_A - C_A^0) = k(t-0) \Rightarrow C_A^0 - C_A = kt$ или $C_A = C_A^0 - kt \Rightarrow k = (C_A^0 - C_A)/t$. Тогда размерность k для реакций порядка [моль/л·с].

$t_{1/2} = (C_A^0 - C_A^0/2)/k = C_A^0/2k$. Для реакции нулевого порядка $t_{1/2}$ прямопропорционально зависит от начальной концентрации.

Константа скорости определяется как tg угла наклона кривой концентрации от времени.

2.2. Формальная кинетика реакций первого порядка

В общем виде реакция первого порядка запишется: $A \rightarrow B + C$. Её скорость при постоянном объёме равна $-dC_A/dt = kC_A$. Разделим переменные $-dC_A/C_A = kdt$.

$$\text{Интегрируем } \int_{C_A^0}^{C_A} -dC_A / C_A = \int_0^t kdt \Rightarrow -(\ln C_A - \ln C_A^0) = kt \Rightarrow \ln C_A^0 / C_A = kt.$$

$$\text{Вычислим } C_A: \ln C_A / C_A^0 = kt \Rightarrow C_A / C_A^0 = e^{-kt} \Rightarrow C_A = C_A^0 e^{-kt}$$

Вычислим константу скорости k : $k = 1/t \cdot \ln C_A^0 / C_A$. Для реакция первого порядка размерность k [с⁻¹].

$$\text{Вычислим время полупревращения } t_{1/2} = 1/k \cdot \ln C_A^0 / 1/2 C_A^0$$

$$= \ln 2 / k. t_{1/2} \text{ не зависит от начальной концентрации вещества А.}$$

Константа скорости определяется как tg угла наклона прямой в координатах $\ln C$ от времени.

2.3. Формальная кинетика реакций второго порядка

А). $2A \rightarrow C + D$. По определению скорость химической реакции есть первая производная концентрации вещества по времени: $v = -dC_A/dt$.

По закону действующих масс кинетическое уравнение будет выглядеть $v = kC_A^2$. Тогда $-dC_A/dt = kC_A^2$. Разделим переменные $-dC_A/C_A^2 = kdt$.

Интегрируем $\int_{C_A^0}^{C_A} -dC_A / C_A^2 = \int_0^t k dt \Rightarrow -(1/C_A + 1/C_A^0) = kt \Rightarrow 1/C_A - 1/C_A^0 = kt \Rightarrow 1/C_A =$

$1/C_A^0 + kt; k = 1/t(1/C_A - 1/C_A^0)$. Размерность k [л/моль·с].

$t_{1/2} = 1/k(2/C_A^0 - 1/C_A^0) = 1/kC_A^0$. В реакциях второго порядка $t_{1/2}$ обратно пропорционально зависит от C_A^0 .

Константа скорости определяется как tg угла наклона прямой в координатах $1/C_A$ от времени.

В). $A+B \rightarrow C+D$. Если $C_A = C_B$, то сохраняются все закономерности для реакций второго порядка предыдущего типа (А).

С). $A+B \rightarrow C+D$. Если $C_A \neq C_B$, то $k = \frac{1}{t(C_A^0 - C_B^0)} \ln \frac{C_B^0 C_A}{C_A^0 C_B}$.

2.4. Формальная кинетика реакций n-го порядка

$nA \rightarrow \text{продукты}$ $v = -dC_A/dt = kC_A^n$.

$$\int_{C_A^0}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^t k dt \Rightarrow \frac{1}{(n-1)C_A} - \frac{1}{(n-1)C_A^0} = kt \Rightarrow k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{(n-1)C_A} - \frac{1}{(n-1)C_A^0} \right).$$

Выражения константы скорости, времени и периода полупревращения реакций нулевого, первого и второго порядков представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Формальная кинетика реакций различных порядков

порядок реакции	константа скорости k , размерность	время t	период полупревращения $t_{1/2}$
нулевой	$k = \frac{C_A^0 - C_A}{t}, \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$	$t = \frac{C_A^0 - C_A}{k}$	$t_{1/2} = \frac{C_A^0}{2k}$
первый	$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A}, [c^{-1}]$	$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A},$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
второй	$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right), \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$	$t = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right),$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_A^0}$

C_A^0 – начальная концентрация вещества А; C_A – текущая концентрация вещества А в момент времени t .

Период полупревращения – это период времени, необходимый для того, чтобы концентрация исходного вещества уменьшилась вдвое ($t_{1/2}$).

2.5. Способы определения порядка реакции

Зная порядок реакции, можно рассчитать константу скорости и сделать предположение относительно механизма протекания реакции. Рассмотрим наиболее часто используемые способы определения порядка.

1. *Способ подстановки.* Экспериментальные результаты поочередно подставляют в уравнения константы скорости реакции различных порядков. Если использование

одного из этих уравнений даёт постоянную величину константы скорости, реакция имеет соответствующий порядок. Если одинаковые значения не получаются, то реакция имеет дробный порядок или сложный характер.

2. *Графический способ.* Строят графики зависимости концентрации от времени в различных координатах (C_A -t; $\ln C_A$ -t; $1/C_A$ -t). Там, где получилась прямая, таков и порядок реакции.

3. *Способ Оствальда-Нойеса.* Основан на определении порядка реакции по периоду полупревращения. Для реакции n-го порядка было получено выражение

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_0^{n-1}} = \frac{A}{C_0^{n-1}}.$$

Логарифмируя это выражение, имеем:

$$\lg(t_{1/2}) = \lg A - (n-1)\lg C.$$

Отсюда следует, что зависимость логарифма периода полупревращения от логарифма начальной концентрации вещества представляет собой прямую линию, для которой $\operatorname{tg} \alpha = (n-1)$. Отсюда $n = 1 + \operatorname{tg} \alpha$.

4. *Способ Вант-Гоффа.* Необходимо знать две скорости реакции при двух различных концентрациях веществ. $v_1 = kC_{A1}^n$ и $v_2 = kC_{A2}^n$. Тогда

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{kC_{A1}^n}{kC_{A2}^n} = \frac{C_{A1}^n}{C_{A2}^n}. \quad \text{Прологарифмируем:} \quad \lg \frac{v_1}{v_2} = n \lg \frac{C_{A1}}{C_{A2}}. \quad \text{Отсюда} \quad n = \frac{\lg \frac{v_1}{v_2}}{\lg \frac{C_{A1}}{C_{A2}}}.$$

Графический вариант метода Вант-Гоффа: $v = k \cdot C_A^n$. После логарифмирования получаем: $\lg v = \lg k + n \cdot \lg C_A$. Порядок реакции n определяют как tg угла наклона прямой в координатах $\lg v$ от $\lg C_A$.

5. *Метод изоляции, или метод избытка реагента.* Метод предложен Оствальдом. Проводят серию опытов, в каждом из которых изучается влияние концентрации только одного из исходных веществ на скорость реакции. Для этого все остальные исходные вещества берут в избытке. В этом случае по мере протекания реакции заметно изменяется концентрация лишь реагента, взятого в малом количестве. Концентрации остальных веществ практически остаются постоянными. Исследуя изменение концентрации взятого в малом количестве вещества, можно определить порядок реакции по этому веществу. Затем такую же операцию надо провести с каждым из остальных участников реакции. Общий порядок реакции равен сумме порядков по определенным реагирующим веществам.

Вопросы для самоконтроля

1. Вывод кинетического уравнения реакции нулевого порядка. Изобразите графически зависимость концентрации реагирующих веществ во времени в линейных координатах. Укажите размерность константы скорости для таких реакций.

2. Вывод кинетического уравнения реакции первого порядка. Изобразите графически зависимость концентрации реагирующих веществ во времени в линейных координатах. Укажите размерность константы скорости для таких реакций.

3. Вывод кинетического уравнения реакции второго порядка. Изобразите графически зависимость концентрации реагирующих веществ во времени в линейных координатах. Укажите размерность константы скорости для таких реакций.

4. Вывод кинетического уравнения реакции n-го порядка.

5. Дайте определение периода полупревращения. Как зависит от исходной концентрации период полупревращения для реакций нулевого, первого, второго и n-го порядков?
6. Основные методы определения порядка реакции. В чем их сущность?
7. Разложение N_2O_5 – реакция первого порядка, константа скорости которой $0,002 \text{ мин}^{-1}$. Определите, какая часть N_2O_5 разложится за 2 часа. (*Ответ: 21,35 %*).
8. Реакция второго порядка, для которой исходные концентрации реагирующих веществ одинаковые, протекает за 10 мин на 25 %. Сколько времени потребуется, чтобы реакция прошла на 50 % при той же температуре? (*Ответ: 30 мин*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М. Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

Дополнительная

1. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
2. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
3. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
4. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
5. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 3

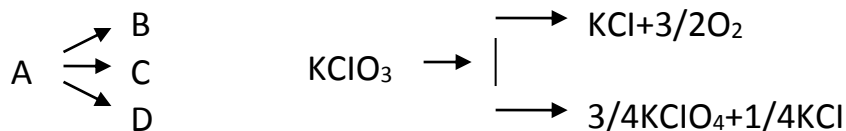
КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Многие реакции имеют дробный или изменяющийся во времени порядок, поскольку они протекают по определенному механизму, включающему более одной стадии. Сложными называются реакции, протекающие в две и более стадии. К ним относятся параллельные, последовательные, обратимые, сопряженные и др. реакции.

При изучении сложных реакций основного постулата химической кинетика оказывается недостаточно. В этих случаях используют дополнительные постулаты и методы. Один из них – принцип независимого протекания отдельных элементарных реакций: каждая из реакций сложного химического процесса протекает независимо от других реакций и к ней применим основной постулат химической кинетики. На основании принципа независимости полное изменение в системе можно представить как сумму изменений, происходящих в результате отдельных элементарных реакций.

3.1. Параллельные реакции

Параллельными называются такие реакции, которые протекают одновременно в двух или более направлениях:



Например, нитрование бромбензола, при котором получается смесь орто-, мета- и параизомеров нитробромбензола.

В простейшем случае двух параллельных реакций первого порядка легко получить кинетическое уравнение. Пусть в $t = 0$ C_A^0 , а C_B^0 и $C_D^0 = 0$. В момент времени t – C_A , C_B , C_D . Введем еще одно значение X – это убыль концентрации вещества А. $X = C_B + C_D$ (убыль вещества А численно равна сумме C_B и C_D). $C_A = C_A^0 - X$.

Скорость первой реакции из двух параллельных: $v_1 = dC_B/dt$.

Скорость второй реакции из двух параллельных: $v_2 = dC_D/dt$.

Суммарная скорость: $v = -dC_A/dt$.

Подставим C_A , получим:

$$v = -d(C_A^0 - X)/dt = dX/dt = d(C_B + C_D)/dt = dC_B/dt + dC_D/dt = v_1 + v_2.$$

Общая скорость параллельных реакций равна сумме скоростей каждой из этих реакций. Если скорость первой реакции на много превышает скорость второй реакции, то общая скорость приблизительно равна скорости первой реакции: $v_1 \gg v_2$, то $v \sim v_1$ и наоборот $v_2 \gg v_1$, то $v \sim v_2$. Общая скорость параллельных реакций определяется скоростью самой быстрой из них.

Согласно закона действующих масс $v_1 = k_1C_A$ и $v_2 = k_2C_A$;

$$v = dX/dt = v_1 + v_2 \Rightarrow dX/dt = k_1C_A + k_2C_A.$$

Разделим переменные $dX/C_A = (k_1 + k_2)dt$ и найдем определенный интеграл:

$$\int_{\frac{C_A}{C_A^0}}^{\frac{C_A}{C_A^0}} \frac{dX}{C_A} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt \Rightarrow \ln \frac{C_A}{C_A^0} = (k_1 + k_2)t \Rightarrow (k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

Кинетическая зависимость аналогична реакциям первого порядка, где вместо const берется сумма констант по каждому направлению:

$$C_A = C_A^0 \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

Найдем константы скоростей по каждому направлению:

$$v_1 = \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_A^0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Разделим переменные и проинтегрируем

$$\int_0^{C_B} dC_B = \int_0^t k_1 C_A^0 e^{-(k_1+k_2)t} dt \Rightarrow C_B = \frac{k_1 C_A^0}{k_1 + k_2} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \text{ и } C_D = \frac{k_2 C_A^0}{k_1 + k_2} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Разделим C_B на C_D и получим $C_B/C_D = k_1/k_2$. Отношений концентраций продуктов параллельных реакций равно отношению констант скоростей:

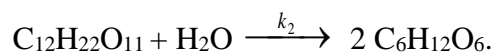
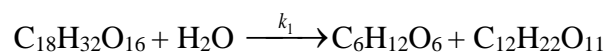
$$k_1+k_2 = k_1(1+k_2/k_1) = k_1(1+C_D/C_B) = k_1((C_B+C_D)/C_B) = k_1 X/C_B = 1/\ln C_A^0/C_A \Rightarrow$$

$$k_1 = \frac{C_B}{Xt} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A} \text{ и } k_2 = \frac{C_D}{Xt} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

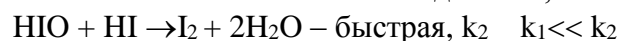
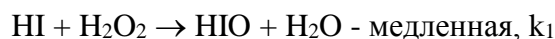
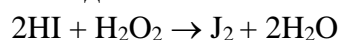
3.2. Последовательные реакции

Последовательные (консекутивные) реакции – реакции, которые протекают через ряд стадий, в каждой из которых претерпевает превращение продукт, образовавшийся в предыдущей стадии.

Так, гидролиз трисахаридов протекает в две последовательные стадии. В первой получается дисахарид и моносахарид, а во второй дисахарид расщепляется до моносахарида:

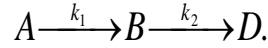


В общем случае число стадий может быть больше двух. Кинетика последовательных реакций описывается системой дифференциальных уравнений, которая может быть решена лишь методами численного интегрирования.



Если одна из стадий протекает значительно медленнее других, то скорость всего процесса определяется скоростью этой стадии.

Рассмотрим вывод кинетического уравнения последовательных реакций:



Пусть эти реакции первого порядка.

t_0 : $C_A^0, C_B^0 = C_D^0 = 0$

t : C_A, C_B, C_D .

C_{B1} - прирост вещества В по первой реакции;

C_{B2} - убыль концентрации вещества В по второй реакции. $C_B = C_{B1} - C_{B2}$

$$v_1 = dC_{B1}/dt = -dC_A/dt = k_1 C_A \quad v_2 = -dC_{B2}/dt = dC_D/dt = k_2 C_B$$

Общая скорость реакций:

$$V = dC_B/dt = d(C_{B1} - C_{B2})/dt = dC_{B1}/dt - dC_{B2}/dt = v_1 - v_2.$$

Общая скорость последовательной реакции равна разности скоростей первой и второй стадий.

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A; \quad C_A = C_A^0 e^{-k_1 t}; \quad \frac{dC_B}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 C_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 C_B.$$

Разделим переменные и умножим все члены на $e^{k_2 t}$.

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_A^0 e^{-k_1 t}; \quad e^{k_2 t} \frac{dC_B}{dt} + e^{k_2 t} k_2 C_B = k_1 C_A^0 e^{(k_2 - k_1)t}.$$

Учтем, что левая часть равна $\frac{d(C_B e^{k_2 t})}{dt}$ и проинтегрируем от 0 до t :

$$C_B e^{k_2 t} = \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1} (e^{(k_2 - k_1)t} - 1) \Rightarrow C_B = \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Вследствие мономолекулярности обеих стадий общее количество молекул остается постоянным. Поэтому $C_A + C_B + C_D = C_A^0 \Rightarrow C_D = C_A^0 - C_A - C_B \Rightarrow$

$$C_D = C_A^0 - C_A^0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1} \left[\frac{k_2 - k_1}{k_1} - \frac{k_2 - k_1}{k_1} e^{-k_1 t} - (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] =$$

$$\frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1} \left[\frac{k_2}{k_1} - 1 - \frac{k_2}{k_1} e^{-k_1 t} + e^{-k_1 t} - e^{-k_1 t} + e^{-k_2 t} \right] = \frac{C_A^0}{k_2 - k_1} [k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t})]$$

Выясним условия, при которых одна из стадий становится лимитирующей. Выразим скорость реакции, пользуясь концентрацией продукта D: $v_{\text{общ}} = \frac{dC_D}{dt}$.

Скорость реакции оказывается равной скорости второй стадии: $v_2 = \frac{dC_D}{dt}$.

Поскольку продуктом как всей реакции в целом, так и ее второй стадии, является одно и то же вещество D. Равенство $v = v_2$, однако, не означает, что последняя стадия обязательно определяющая. Ведь скорость v_2 сама может зависеть от скорости предыдущей стадии. Подставим скорости v_2 ее значение:

$$v_2 = k_2 C_B = \frac{k_2 k_1 C_A^0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}].$$

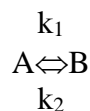
Если $k_1 \gg k_2$, то $k_2 - k_1 \approx -k_1$; $e^{-k_1 t} \rightarrow 0$. Тогда $v = k_2 C_A^0 e^{-k_2 t}$. В этом случае скорость всей реакции определяется скоростью второй стадии.

Если $k_2 \gg k_1$, то $k_2 - k_1 \approx k_2$; $e^{-k_2 t} \rightarrow 0$. Тогда $v = k_1 C_A^0 e^{-k_1 t}$. В этом случае скорость всей реакции определяется скоростью первой стадии.

Таким образом, скорость последовательной реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии.

3.3. Обратимые (двусторонние) реакции

Так называют реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходное вещество. Такие реакции идут до достижения равновесия. Рассмотрим простейший случай обратимой реакции первого порядка:



$t=0$ C_A^0 $C_B^0=0$; t C_A C_B ; в состоянии равновесия : $\check{C}_B; C_A = C_A^0 - \check{C}_B$

$$v = dC_B/dt = v_1 - v_2 = k_1 C_A - k_2 C_B.$$

По закону действующих масс:

$$v_1 = k_1 C_A, v_2 = k_2 C_B.$$

В состоянии равновесия:

$$v_1 = v_2 \Rightarrow dC_B/dt = 0,$$

тогда

$$k_1 C_A = k_2 \check{C}_B \text{ и } k_1 (C_A^0 - \check{C}_B) = k_2 \check{C}_B \quad k_1 C_A^0 = k_2 \check{C}_B + k_1 \check{C}_B$$

$$\text{или } k_1 C_A^0 = (k_2 + k_1) \check{C}_B$$

Это соотношение между константами прямой и обратной реакциями и равновесной концентрацией вещества В.

Разделим обе части уравнения на k_2 :

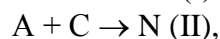
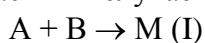
$$(k_1/k_2)C_A^0 = (1 - k_1/k_2)\check{C}_B$$

$$K_P C_A^0 = (1 - K_P)\check{C}_B$$

Полученное выражение показывает связь равновесной концентрации В и константы равновесия.

3.4. Сопряженные реакции

Сопряженные реакции являются частным случаем таких параллельных реакций:



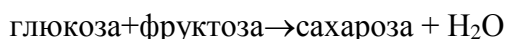
в которых только одно вещество является общим для одновременно идущих реакций.

Характерной особенностью сопряженных реакций является то, что одна из реакций (например I) идет лишь тогда, когда одновременно с ней протекает другая реакция (например II), т.е. вторая реакция вызывает (индуцирует) протекание первой. Например, реакции окисления пероксидов водорода бензола или HI могут идти только в том случае, если параллельно с ними протекает реакция окисления пероксидом водорода двухвалентного железа.

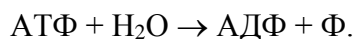
Особенность механизма заключается в том, что промежуточные вещества второй реакции вступают во взаимодействие с веществом В и фактически является исходным для первой реакции.

Сопряженные реакции играют исключительную роль в биологических системах, например в процессе переноса энергии азотфосфорными соединениями (АТФ и др.).

Прямая реакция:



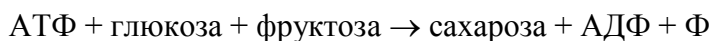
самопроизвольно идти не может. Надо, чтоб она была сопряжена с другой реакцией. Такой реакцией является гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ) с образованием аденозиндифосфата (АДФ) и фосфорной кислоты и фосфорной кислоты (Ф):



Сопряжение осуществляется путем образования в качестве промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата:



Суммарный процесс можно записать так:



Такое сопряжение типично для многих биологических реакций (следует иметь в виду, что суммарный процесс идет с достаточной скоростью только под действием ферментов, хотя термодинамически он возможен).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называются сложными? Какие принципы лежат в основе рассмотрения сложных химических реакций?
2. Параллельные реакции. Примеры. Вывод кинетического уравнения. Лимитирующая стадия параллельных реакций.
3. Последовательные реакции. Примеры. Вывод кинетического уравнения. Лимитирующая стадия последовательных реакций.
4. Обратимые реакции. Связь равновесной концентрации вещества и константы равновесия.
5. Сопряженные реакции. Примеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

Дополнительная

1. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
2. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
3. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
4. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
5. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 4

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

4.1. Зависимость скорости реакции от температуры

Эксперименты показывают, что с увеличением температуры скорость химической реакции (константа скорости) быстро растет. Согласно приближенному правилу Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10 °С скорость гомогенной реакции увеличивается в 2-4 раза:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T},$$

где γ - температурный коэффициент скорости реакции; k_{T+10} и k_T - константы скорости реакции соответственно при температурах $T+10$ и T .

При увеличении температуры от T_1 до T_2 правило Вант-Гоффа имеет вид:

$$\gamma^n = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \text{ где } n = \frac{T_2 - T_1}{10}.$$

С. Аррениус (1889) установил более точную зависимость константы скорости химической реакции от температуры:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

где E - энергия активации реакции.

После интегрирования уравнения в интервале температур от T_1 до T_2 получается следующее выражение:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

4.2. Энергия активации. Теория Аррениуса

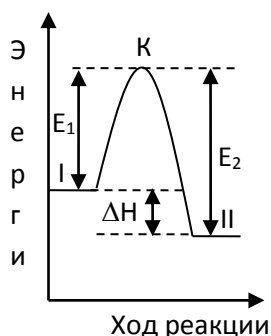


Рис. 4.1. Энергетическая схема химической реакции

На рис. 4.1. изображено изменение энергии реагирующих веществ в ходе экзотермической реакции. Уровень I соответствует энергии исходных веществ, уровень II - энергии продуктов реакции. В ходе реакции энергия системы возрастает до величины, отвечающей точке К, а затем уменьшается до уровня II. В ходе реакции преодолевается энергетический барьер. Величина этого барьера характеризуется

той минимальной дополнительной энергией E_1 , которую нужно сообщить исходным веществам, чтобы произошла реакция. Эта величина называется **энергией активации**. При протекании реакции в обратном направлении энергия активации равна E_2 . Энергия активации - это разность между наименьшим избыточным значением энергии частиц необходимым для осуществления реакции и средним значением энергии исходных веществ. Разность $E_2 - E_1$ равна тепловому эффекту реакции ΔH . Не любое соударение частиц приводит к химической реакции с ними. Для того, чтобы столкновение было результативным частицы должны обладать некоторым значением энергии. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость химической реакции. E_a – не зависит от температуры, а скорость реакции зависит. Чем меньше температура, тем выше средняя энергия исходных веществ, тем больше скорость реакции.

Теория Аррениуса является физической основой правила Вант-Гоффа, поскольку увеличение T на 10° увеличивает число частиц обладающих необходимым для реакции запасом энергии в 2-4 раза.

Константа скорости химической реакции связана с величиной энергии активации уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT},$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от природы реагирующих веществ.

Для расчета энергии активации E применяют графический и расчетный методы.

Графический: необходимо построить график в координатах $\ln k - 1/T$.

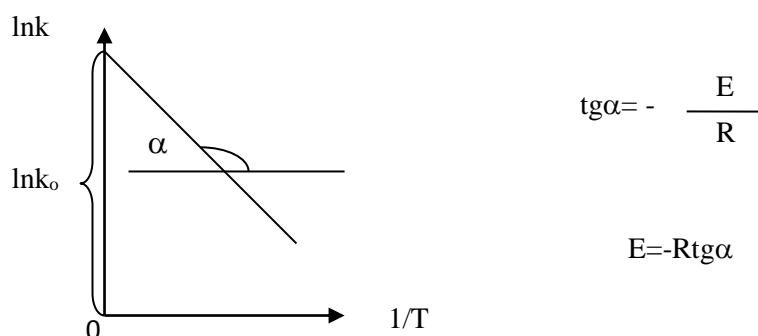


Рис. 4.2. Температурная зависимость константы скорости реакции

Расчетный: если экспериментально найти константы скорости k_1 и k_2 при T_1 и T_2 ,

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} \text{ и } k_2 = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1} \text{ и } \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}$$

Найдем разницу этих уравнений:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E}{RT_1} + \frac{E}{RT_2} \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow$$

$$E = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = R \ln \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right).$$

Для большинства химических реакций энергия активации порядка 30-300 кДж/моль.

4.3. Теории химической кинетики

1) **Теория активных столкновений** была разработана Аррениусом на базе молекулярно-кинетических представлений. Согласно этой теории, для того чтобы между веществами *A* и *B* произошла реакция, их молекулы должны столкнуться. Частота столкновений *Z* пропорциональна произведению концентраций $[A] \cdot [B]$. Если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, скорость равнялась бы частоте столкновений. Расчеты показывают, что скорости химических реакций были бы очень высоки. В действительности частота столкновений *Z* на много порядков больше реальных скоростей химических реакций.

Аррениус предположил, что только активные столкновения молекул приводят к химическому взаимодействию. Под активными столкновениями понимают столкновения, в которых суммарная энергия поступательного движения по линии, соединяющей центры сталкивающихся молекул, больше либо равна некоторой минимальной энергии.

Минимальная энергия, которая необходима для того, чтобы между молекулами при их столкновении произошло химическое взаимодействие, получило название энергии активации.

Соотношение между константой скорости реакции, частотой столкновений и долей активных столкновений описывает уравнение Аррениуса:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где *k* – константа скорости реакции; *Z* – частота столкновений (число столкновений в единице объема за единицу времени); *E_a* – энергия активации, Дж/моль; *R* – универсальная газовая постоянная, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; *T* – абсолютная температура, К.

Множитель $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ называют экспоненциальным, он характеризует долю активных столкновений молекул от общего числа. Из уравнения Аррениуса видно, что доля активных столкновений, а значит и константа скорости тем больше, чем меньше энергия активации и чем выше температура.

2) **Теория активированного комплекса.** Эту теорию предложили Г. Эйринг и М. Поляни (1935). Основные положения:

- при сближении реагирующих частиц наблюдается почти непрерывный переход из начального состояния в конечное, который протекает через образование переходного комплекса с максимальной потенциальной энергией;

- переходный комплекс находится в равновесии с исходными веществами;
-образовании переходного комплекса является лимитирующей стадией процесса;
-энергия активации представляет собой разность энергий активированного комплекса и средней энергии исходных веществ.

Рассмотрим механизм реакции $A + BC \rightarrow AB + C$

Согласно теории активированного комплекса при сближении атома А с молекулой ВС ослабляется связь В - С и возникает связь А - В. Процесс завершается образованием молекулы АВ и атома С, для чего система должна пройти через активированный комплекс ABC^\ddagger , когда атом В в одинаковой степени принадлежит молекулам ВС и АВ:



Вопросы для самоконтроля

1. Как влияет температура на скорость химических реакций?
2. Сформулируйте правило Вант-Гоффа.
3. Напишите уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры (уравнение Аррениуса) в дифференциальной форме.
4. Каков физический смысл энергии активации?
5. Какие существуют способы определения энергии активации?
6. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры на 30 °С, если температурный коэффициент реакции равен 3? (*Ответ:* в 27 раз).
7. Константа скорости распада пенициллина при температуре 36 °С равна $6 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$, а при температуре 41 °С – $1,2 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$. Вычислить температурный коэффициент реакции. (*Ответ:* $\gamma = 4$).
8. Константа скорости реакции при температуре 300 К равна 0,02 мин⁻¹, а при 350 К – 0,6 мин⁻¹. Чему равны энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса? (*Ответ:* $E = 59,4 \text{ кДж/моль}$, $k_0 = 4,4 \cdot 10^8$).
9. Сформулируйте основные положения теории активных соударений.
10. В чем сущность теории активированного комплекса?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. – 188 с.
4. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.

Лекция 5

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

5.1. Понятие цепных реакций

Цепными процессами называются процессы, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляются путём регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов.

В каждом элементарном акте такого процесса участвует свободный радикал. В результате взаимодействия радикала с молекулой одного из реагирующих веществ появляется новый радикал.

Свободным радикалом называется нестойкая частица, образующиеся из молекулы в результате разрыва одной или нескольких связи. В частности, радикалом может быть атом. Характерной особенностью радикалов является наличие неспаренных электронов, что обуславливает их высокую активность.

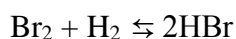
Возникновение радикалов может происходить под действием различных источников активации:

- 1) термическое разложение
- 2) действие света
- 3) действие проникающих излучений (рентгеновские лучи α – и β – частиц, ультразвука)
- 4) действие электрического разряда.

В некоторых случаях радикалы могут получаться при химических реакциях.

5.2. Простые цепные реакции

Примером такой цепной реакции может служить взаимодействие брома с водородом:



Можно выделить три стадии цепного процесса:

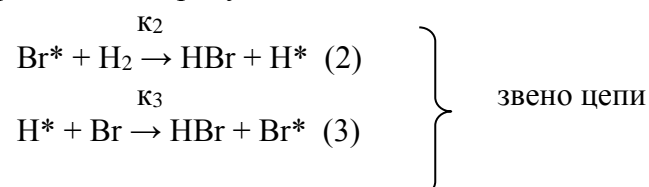
1). *Зарождение или инициирование цепи.*

Валентно насыщенные молекулы при столкновениях с другими молекулами (M) или вследствие других указанных ранее причин распадаются на свободные радикалы:

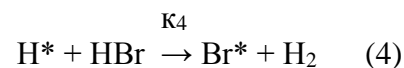


2) *Продолжение (развитие) цепи.*

Так называется совокупность реакций с участием свободных радикалов и образованием продуктов:

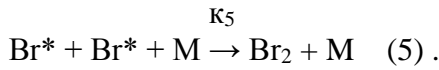


Наряду с этими реакциями по мере накопления HBr увеличивается вероятность взаимодействия очень активного радикала H^{*} с молекулой HBr:



3) *Обрыв цепи.*

Это стадия, приводящая к исчезновению свободных радикалов.



Реакция обрыва – следствие рекомбинации свободных радикалов с участием третьей частицы (M), которая поглощает избыточную энергию, выделяющуюся при столкновении.

По цепному механизму протекает ряд важных классов химических реакций: горение топлива, хлорирование и бромирование многих соединений, термический распад (крекинг), полимеризация и др.

5.3. Вывод кинетического уравнения простой цепной реакции

Кинетическое уравнение для реакции образования бромистого водорода в соответствии с опытными данными записывается так:

$$v = \frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}} \quad (6).$$

Выведем кинетическое уравнение.

В стационарном состоянии промежуточные активные вещества (в данном случае H^* и Br^*) образуются и расходуются с одинаковой степенью, поэтому:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{\text{Br}^*}}{dt} &= v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5 = 0 \\ \frac{dC_{\text{H}^*}}{dt} &= v_2 - v_3 - v_4 = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{dC_{\text{Br}^*}}{dt} + \frac{dC_{\text{H}^*}}{dt} = v_1 - v_5 = k_1 C_{\text{Br}_2} C_{\text{M}} - k_5 C_{\text{Br}^*}^2 C_{\text{M}} = 0 \Rightarrow$$

$$C_{\text{Br}^*} = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} C_{\text{Br}_2}} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{\text{H}^*}}{dt} = k_2 C_{\text{Br}^*} C_{\text{H}_2} - k_3 C_{\text{H}^*} C_{\text{Br}_2} - k_4 C_{\text{H}^*} C_{\text{HBr}} = 0 \Rightarrow$$

$$C_{\text{H}^*} = \frac{k_2 C_{\text{Br}^*} C_{\text{H}_2}}{k_3 C_{\text{Br}_2} + k_4 C_{\text{HBr}}} \quad (8)$$

Составим уравнение скорости суммарной реакции:

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 = k_2 C_{Br^*} C_{H_2} + k_3 C_{H^*} C_{Br_2} - k_4 C_{HBr} C_{H^*}$$

Подставив в него значения C_{H^*} и C_{Br^*} (уравнения (7) и (8)), получим:

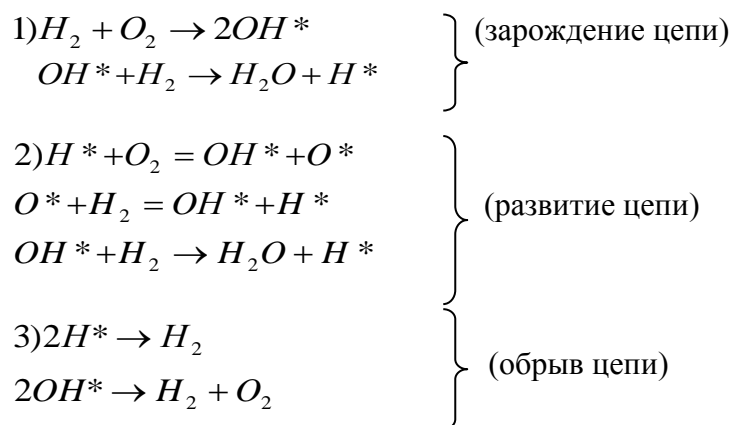
$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{1 + \frac{k_4 C_{HBr}}{k_3 C_{Br_2}}} \quad (9).$$

Уравнение (9) в точности соответствует эмпирическому уравнению (6). Таким образом, скорость образования HBr зависит от концентрации не только исходных веществ, но и концентрации конечного продукта C_{HBr} .

5.4. Разветвлённые цепные реакции

Разветвлёнными цепными реакциями называются реакции, когда из одной исходной активной частицы образуются две и более.

Примером разветвленной цепной реакции может служить горение водорода:



Таким образом, на каждый исходный радикал H^* получается два радикала H^* и один радикал OH^* .

5.5. Характерные особенности цепных реакций

Характерными особенностями цепных реакций являются:

1) Зависимость скорости реакций от формы и материала сосуда. От формы сосуда, а точнее от величины удельной поверхности – отношения площади поверхности к объёму сосуда. Увеличение удельной поверхности повышает вероятность гибели радикала путём столкновения со стенкой. Это особенно проявляется при невысоких давлениях, когда радикалы сравнительно легко диффундируют к стенкам сосуда.

2) Зависимость скорости реакций от присутствия примесей (даже в малых количествах):

а) способны образовывать свободные радикалы и увеличивать скорость зарождения цепей. Так реакция взаимодействия Cl_2 с H_2 при невысоких температурах и в темноте

не идет. Однако при незначительном количестве паров Na реакции протекает бурно вследствие образования радикалов Cl^* :



Также следы влаги инициируют реакции окисления H_2 или окиси углерода кислородом.

б) способны обрывать цепь. Вещества, добавления которых приводит к обрыву цепи и резкому снижению скорости, называют *ингибиторами*. Например, тетраэтилсвинец, прибавляемый в небольших количествах к авиационным и автомобильным бензинам, переходя в парообразное состояние, вместе с бензином в камере двигателя обрывает цепь при горении топлива.

3) Зависимость скорости цепной реакции в определенном интервале давления и температуры.

Если скорость обрыва цепей невелика, то образовавшиеся активные частицы в результате разветвленной цепной реакции вызывают превращение большой массы исходных веществ в конечные продукты, что может привести к взрыву или воспламенению. Взрыв – это быстрое увеличение скорости реакции с выделением энергии (световой, звуковой, тепловой).

Весьма своеобразна зависимость скорости разветвленных цепных реакций от давления.

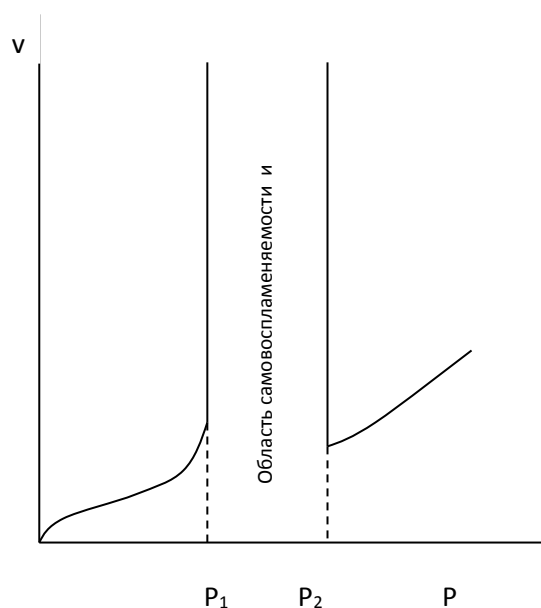


Рис. 5.1. Зависимость скорости разветвленной цепной реакции от давления

С повышением давления первоначально совсем не идущая реакция может принять взрывной характер, но при еще больших давлениях опять прекратиться. Это объясняется тем, что при малых давлениях столкновения между частицами газа настолько редки, что активные частицы свободно достигают стенок сосуда и дезактивируются на ней. При высоких давлениях происходят тройные столкновения в объеме газа, что приводит к обрыву цепи. И лишь в некотором интервале давлений обрывы цепей, как на стенках сосуда, так и в объеме смеси не слишком велики; и реакция протекает с большой скоростью.

Давления, в интервале которых происходит резкое увеличение скорости цепной реакции, называются верхним и нижним пределами самовоспламеняемости или взрываемости (P_1 и P_2).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называются цепными? Укажите основные стадии цепных реакций.

2. Кинетические закономерности простых цепных реакций на примере реакции образования бромводорода.
3. Разветвленные цепные реакции. Определение, примеры.
4. Характерные особенности цепных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

Дополнительная

1. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
2. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
3. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
4. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
5. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 6

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

6.1. Основные понятия фотохимических реакций

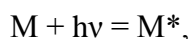
Фотохимическими называются реакции, протекающие под действием света, а также невидимых лучей близких по длине волны к видимому свету.

Механизмы фотохимических реакций разнообразны. Несмотря на это, во всех случаях выделяют первичные и вторичные фотохимические процессы.

Первичные фотохимические процессы.

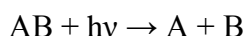
Первичными называются реакции (процессы), непосредственно вызываемые действием света. К ним относятся:

а) возбуждение молекул или атомов, в результате чего образуются менее устойчивые частицы способные к дальнейшим превращениям:

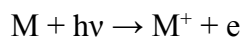


$h\nu$ – световой квант, а M^* - возбужденная молекула.

б) диссоциация молекул на атомы или радикалы (фотолиз):



в) ионизация молекул и атомов с выделением электрона (фотоэффект):



Вторичные фотохимические процессы.

Вторичными называются реакции, не требующие освещения для своего протекания и называемые, поэтому темновыми.

Активные частицы, образованные в первичных реакциях, могут вызывать дальнейшее протекание следующих вторичных процессов:

а) простые или разветвленные цепные реакции,

б) обычные стехиометрические реакции с образованием неактивных продуктов,

в) потеря энергии за счет излучения без химической реакции (например, передача энергии молекулам растворителя),

г) рекомбинация, возникших при фотодиссоциации атомов и молекул, причем рекомбинация облегчается молекулами растворителя.

Уничтожение реакционной способности частиц без протекания каких-либо реакций (процессы в, г) получило название *эффекта Франка-Рабиновича*.

6.2. Законы фотохимии

В основе фотохимии лежат два закона:

I закон (закон Гротгуса-Дрепера): *Химически активным является лишь то излучение, которое поглощается реакционной смесью.*

II закон (закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна-Штарка): *Каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы.*

На основании 2-го закона фотохимии, количество энергии E_M , поглощаемой одним молем вещества, определяется по уравнению:

$$E_M = N_A \cdot h\nu = \frac{N_A \cdot hC}{\lambda},$$

где N_A – постоянная Авогадро; h – постоянная Планка; ν – частота; C – скорость света; λ – длина волны.

Если подставить в уравнение числовые значения постоянных N_A , h , C , то получили:

$$E_M = \frac{0,119 \cdot 10^9}{\lambda} \text{ (кДж)}$$

Большими энергией и химической активностью обладают колебания с меньшей длиной волны. В видимом свете наиболее активными являются фиолетовые лучи с $\lambda = 400$ нм, для них $E = 297$ кДж/моль. Наименее активна красная часть спектра, где $\lambda = 750$ нм, для нее $E = 159$ кДж/моль.

6.3. Квантовый выход

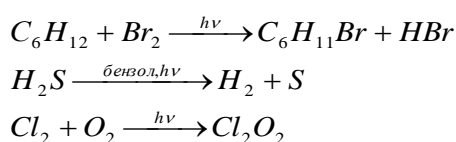
Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна-Штарка справедлив лишь для первичных реакций. Количество молекул, участвующих в фотохимической реакции, может сильно отличаться от числа поглощенных фотонов. Введем понятие квантовый выход (γ), который равен отношению числа прореагировавших молекул n_p к числу поглощенных фотонов n_ϕ :

$$\gamma = \frac{n_p}{n_\phi}.$$

По закону фотохимической эквивалентности квантовый выход для первичных реакций должен быть равен 1. Для всей фотохимической реакции в целом он (γ) может сильно отличаться от 1, вследствие развития вторичных реакций.

В зависимости от величины γ фотохимические реакции классифицируются на:

Реакции с квантовым выходом $\gamma = 1$ (сравнительно малочисленно число таких реакций). Примеры:

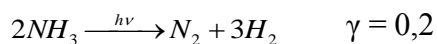
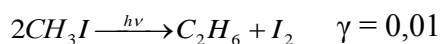


Реакции с квантовым выходом $\gamma < 1$.

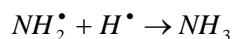
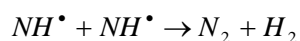
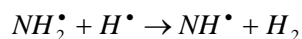
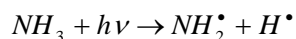
Обычно характерно для реакций в газах, находящихся под малым давлением. Низкие давления благоприятны для дезактивации части возбужденных молекул путем испускания света, поэтому γ понижается. В реакциях в растворах понижение γ является следствием рекомбинации возникших при фотодиссоциации активных частиц.

Например:

Фотолиз аммиака:

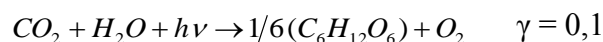


Механизм:

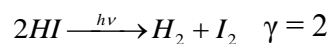


Вероятность последней реакции в 3 раза больше вероятности первой, поэтому $\frac{3}{4}$ продуктов первичной реакции вновь образуют исходные молекулы аммиака.

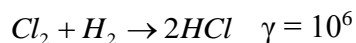
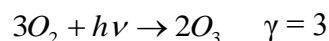
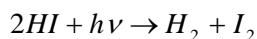
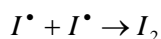
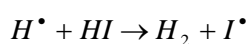
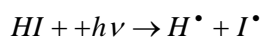
Реакция синтеза углеводов в растениях (сенсibilизируется хлорофиллом):



Реакции с квантовым выходом $\gamma > 1$.



Механизм:



6.4. Скорость фотохимической реакции

Скорость фотохимической реакции можно выразить количеством молекул, вступающих в реакцию за единицу времени.

$$v = \frac{dn_p}{dt};$$

$$\frac{dn_\phi}{dt} = \frac{Q}{h\nu} \Rightarrow dn_\phi = \frac{Q}{h\nu} dt$$

$$\gamma = \frac{n_p}{n_\phi} \Rightarrow n_p = \gamma \cdot n_\phi$$

$$v = \frac{\gamma dn_\phi}{dt} = \frac{\gamma Q}{h\nu}$$

где Q – количество поглощенной световой энергии за единицу времени.

Пользуясь законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$Q = I_0 - I = I_0(1 - e^{-\epsilon nl})$$
$$\nu = \gamma \frac{I_0}{h\nu}(1 - e^{-\epsilon nl}) \quad ,$$

где I_0 – интенсивность падающего света, ϵ – молярный коэффициент поглощения вещества, n – число поглощающих свет молекул в единице объема, l – длина пути в растворе.

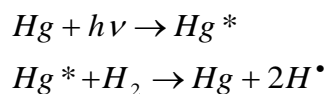
Скорость реакции прямо пропорциональна интенсивности света I_0 , растет с ростом n и l . Скорость реакции обратно пропорциональна частоте света ν .

6.5. Сенсibilизированные реакции

Активные частицы могут передавать свою энергию молекуле другого вещества, а та затем вступать в химическую реакцию. Такие реакции называются *сенсibilизированными реакциями*.

Сенсibilизаторами называются вещества, которые сами не участвуют в фотохимической реакции, но поглощают кванты света и передают их реагентам.

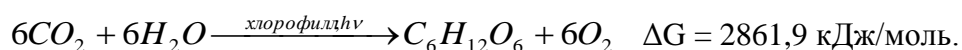
Пример: диссоциация водорода в присутствии паров ртути:



Для распада молекулы H_2 на атомы требуется 431,219 кДж/моль. Такое количество энергии сообщает излучение с $\lambda = 275,9$ нм. Однако диссоциации молекул она не вызывает, так как свет с такой длиной волны не поглощается молекулой водорода. Атомы Hg поглощают излучение с $\lambda = 253,75$ нм, переходя в возбужденное состояния, и при столкновении с молекулой водорода вызывает их диссоциацию. Вместо Hg могут быть Cd ($\lambda = 228,87$ нм), Zn ($\lambda = 213,93$ нм) и др.

6.6. Фотосинтез

Важнейшим фотохимическим процессом является фотосинтез – образование углеводов в растениях, происходящее под действием солнечного света.



Суммарное уравнение реакции механизма не отражает.

Во-первых, не вода, не диоксид углерода в видимой области свет не поглощают. Кроме того, для образования углеводов и кислорода из CO_2 и H_2O требуется 468 кДж/моль (или 112 ккал/моль), т.е. реакция эндотермическая. Следовательно, энергия активации должна быть не меньше этой величины. Но 112 ккал/моль соответствуют длине волны $\lambda = 230$ нм, которой нет в солнечном спектре, достигающем земной поверхности.

Действительный механизм фотосинтеза чрезвычайно сложен. Протекает процесс только в присутствии хлорофилла, который поглощает красные, синие и в меньшей степени зеленые лучи. Активированный таким образом хлорофилл содействует образованию из диоксида углерода и воды углеводов, необходимых для роста растений и кислорода. Хлорофилл переводит лучистую энергию в химическую, т.е. является *фотосенсибилизатором*.

Вопросы для самоконтроля

1. Фотохимические процессы. Первичные и вторичные процессы, эффект Франка-Рабиновича.
2. Основные законы фотохимии. Закон фотохимической эквивалентности.
3. Понятие квантового выхода реакции. Классификация реакций по величине квантового выхода, примеры.
4. Влияние различных факторов на скорость фотохимических процессов.
5. Сенсибилизация. Особенности протекания сенсибилизированных реакций.
6. Физико-химические аспекты фотосинтеза, его значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М. Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

Дополнительная

1. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
2. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
3. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
4. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
5. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 7

КАТАЛИЗ

7.1. Основные понятия катализа

Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе. Большинство биологических процессов катализируется и регулируется особыми веществами – ферментами. Более 90% всей продукции на химических предприятиях основаны на катализе. Это полимеризация, крекинг нефти и многие другие процессы.

Катализ – процесс, заключающийся в изменении скорости химических реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость химической реакции, которые могут участвовать в реакции, входить в состав промежуточных продуктов, но не входят в состав конечных продуктов реакции и после окончания реакции остаются неизменными.

Катализаторами могут быть самые разнообразные вещества в любом из трех агрегатных состояний: кислоты, соли, основания, оксиды, металлы, различные органические и органоминеральные соединения, газообразные вещества. В ряде случаев каталитическое действие оказывают всевозможные примеси (например, пыль), поверхность стенок сосуда, а также продукты реакций.

7.2. Классификация каталитических реакций

1) Положительный и отрицательный катализ.

Положительным называют катализ, при котором скорость реакции возрастает. *Отрицательным* (или ингибированием) называют катализ, при котором скорость реакции убывает. Вещество, в присутствии которого скорость уменьшается, называется *ингибитором*.

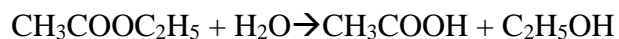
Например, добавление двуокиси марганца MnO_2 к раствору перекиси водорода H_2O_2 резко ускоряет ее разложение, а при небольших количествах ацетанилида придают ее концентрированному раствору устойчивость.

2) Автокатализ.

В этом случае катализатором может быть один из продуктов реакции.

Примеры автокаталитической реакции:

- восстановление окиси железа водородом $FeO + H_2 = Fe + H_2O$ катализируется Fe.
- омыление уксусноэтилового эфира в нейтральном растворе:



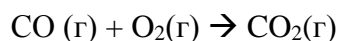
Катализатором является уксусная кислота, точнее ионы водорода H^+ .

3) Гомогенный и гетерогенный катализ.

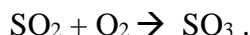
Гомогенным называется катализ, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (т. е. образуют однородную систему).

Например:

- окисление CO до CO_2 в присутствии паров воды:



- окисление SO_2 до SO_3 в присутствии NO :



При *гетерогенном* катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Чаще всего катализатором является твердое тело, а реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии и реакция протекает на поверхности раздела двух фаз, т. е. на поверхности катализатора.

Пример, реакция разложения жидкой перекиси водорода на поверхности Pt :



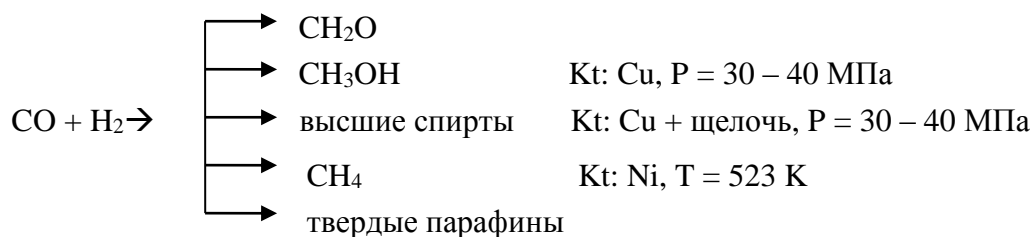
7.3. Основные свойства катализаторов. Факторы, влияющие на каталитические реакции

1) Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, т. е. на величину константы равновесия $K = \frac{K_1}{K_2}$. Он одинаково ускоряет прямую и обратную реакцию. Катализатор уменьшает время достижения равновесия. Поэтому можно добиться значительной скорости экзотермических обратимых реакций при невысоких температурах (такие реакции протекают тем полнее, чем ниже температура, но без катализатора недостаточно быстро).

2) Катализатор обладает избирательностью (селективностью) действия. Т. е. каждый катализатор может преимущественно ускорять лишь некоторые реакции. Например, окись этилена можно получить из этилена только в присутствии серебра. Никель катализирует реакции гидрирования, но не окисления, пятиокись ванадия V_2O_5 , наоборот хороший катализатор реакций окисления, но не гидрирования.

Особенно ярко проявляется специфичность у ферментов. Так фермент, действующий на сахарозу, не гидролизует крахмал.

Иногда применение разных катализаторов приводит к образованию совершенно разных продуктов из одних и тех же исходных веществ:



3) Количество катализатора.

Для заметного каталитического действия обычно достаточно очень малого количества катализатора. Одна молекула катализатора может «заставить» вступить в реакцию миллионы молекул реагирующих веществ в секунду. Например, в производстве серной кислоты на 1 мас. ч. катализатора превращается 10^4 мас. частей реагирующих веществ, а в производстве азотной кислоты при окислении аммиака на 1 мас.ч катализатора превращается 10^6 мас. ч. исходных веществ.

Влияние катализатора на скорость реакции характеризуется удельной каталитической активностью, за меру которой принимается скорость реакции в присутствии катализатора, отнесенная в гомогенном катализе к единице количества катализатора, а в гетерогенной – к единице поверхности катализатора.

Теоретически концентрация катализатора должна быть постоянной. На практике – катализатор уносится, отравляется, стареет. *Старение* – самопроизвольная потеря активности катализаторов с течением времени.

4) Степень дисперсности катализатора.

Увеличение активности катализатора с повышением его степени дисперсности происходит до определенного предела, затем начинает падать. Объясняется это тем, что при дальнейшем увеличении степени дисперсности катализатора исчезает гетерогенность системы (вместо коллоидного раствора образуется истинный).

5) От присутствия посторонних веществ.

Некоторые вещества, называемые *промоторами*, усиливают действие катализатора. Например, синтез аммиака, протекающий на железном катализаторе, промотируется окисью калия K_2O .

Вещества, которые снижают активность катализатора или отравляют его, называются *каталитическими ядами*. К ним относятся соединения серы, фосфора, свинца и мышьяка, а также ртуть, окись углерода и свободные галогены.

6) Влияние температуры

Каждый катализатор проявляет свою максимальную активность в той или иной химической реакции при определенной температуре. Отклонения от этой температуры как в ту, так и в другую сторону снижают активность катализатора.

7) Влияние давления

Существенно проявляется для реакций, идущих с изменением объема. Некоторые каталитические реакции вообще не могут идти при нормальном давлении, например реакции синтеза высших спиртов и др.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определения понятиям «катализ», «катализатор», «ингибитор».
2. Как влияет катализатор на равновесие? Можно ли, подбирая катализатор, изменить направление реакции.
3. Классификация каталитических процессов.
4. Селективность катализаторов.
5. Каталитическая активность катализатора. Влияние на каталитическую активность степени дисперсности катализатора, присутствия посторонних веществ, температуры, давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М. Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

Дополнительная

1. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
2. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. – 188 с.
3. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. – 256 с.
4. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
5. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

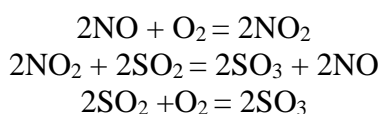
Лекция 8

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

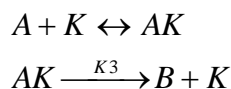
8.1. Механизм гомогенных каталитических процессов

В гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе. Наиболее часто встречается в растворах. Главное положение теории гомогенного катализа является представление о том, что в ходе реакции образуются промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с регенерацией катализатора.

Например, окисление двуокиси серы кислородом в присутствии окиси азота идет через образование промежуточного соединения NO₂:



Влияние катализаторов на скорость химической реакции в основном заключается в осуществлении процесса, энергия активации которого ниже, чем энергия активации некаталитического процесса. Механизм каталитической реакции можно представить следующим образом:



Общая скорость химической реакции:

$$\begin{aligned}\frac{dc_B}{dt} &= k_3 C_{AK}, \quad K_C = \frac{C_{AK}}{C_A(C_K - C_{AK})} \Rightarrow C_{AK} = \frac{K_C \cdot C + C_K}{1 + K_C \cdot C_A} \text{ или} \\ \frac{dc_B}{dt} &= \frac{k_3 \cdot k_C \cdot C_A \cdot C_K}{1 + K_C C_A}, \text{ где } K_C - \text{константа равновесия.}\end{aligned}$$

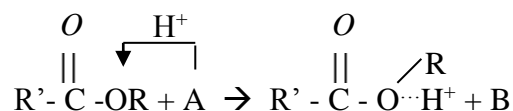
Из полученной формулы видно, что скорость образования продукта реакции пропорциональна концентрации катализатора.

8.2. Кислотно-основной катализ

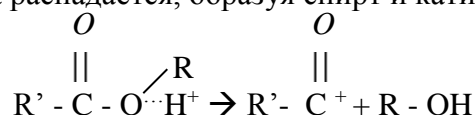
Кислотно-основной катализ широко распространен и хорошо изучен, особенно гомогенный катализ в растворах. К таким реакциям относятся реакции гидролиза, конденсации, разложения и присоединения. При кислотно-основном катализе возникновение активного комплекса связано либо с переходом от катализатора протона к реагенту, либо с отдачей реагентом протона катализатору.

Рассмотрим кислотно-основной катализ на примере реакции омыления (гидролиза) сложных эфиров.

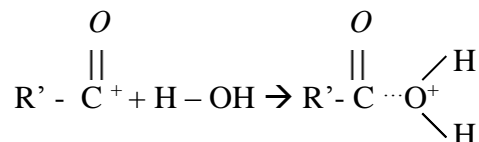
1) На эфир действует кислота А, т. е. вещество отдающее протон, и при этом превращающееся в основание В (по Бренстеду):



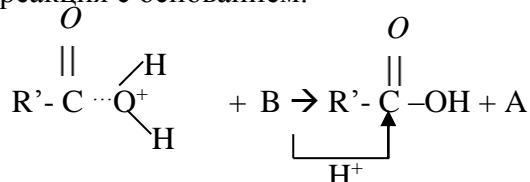
2) Неустойчивая частица распадается, образуя спирт и катион:



3) Катион реагирует с водой:



4) Последняя стадия – реакция с основанием:

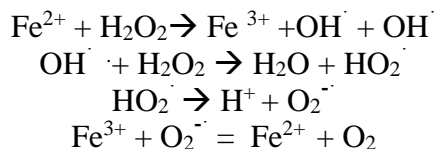


Получается кислота А – исходная (кислая) форма катализатора.

8.2. Окислительно-восстановительный катализ

При реакциях окислительно-восстановительного катализа образование активного комплекса связано с электронными переходами между катализатором и реагентом.

Примером является распад H_2O_2 , катализируемый ионами железа:



8.3. Автокатализ

Если каталитическими свойствами обладают продукты реакции, то такие реакции называются автокаталитическими. По мере взаимодействия участвует все большее количество катализатора, поэтому скорость постоянно возрастает.

Для автокаталитической реакции $A \rightarrow B$ скорость образования продукта запишется в виде:

$$\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B,$$

так как скорость каталитической реакции пропорциональна количеству катализатора.

Характерные особенности автокаталитической реакции состоит в том, что:

1) идет при переменном возрастающей концентрации катализатора;

2) возможна, если наряду с ней протекает некаталитическая реакция или если к начальному веществу добавить некоторое количество продукта реакции (затравка реакции).

8.4. Металлокомплексный катализ

При металлокомплексном катализе в качестве катализатора используют комплексные соединения.

Например, к реакции разложения перекиси водорода высокой активностью обладают комплексные соединения меди с аммиаком – аммиакат меди: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Заменяя аммиак другими аминами, можно в широких пределах изменять активность комплекса. При этом оказывается, что наличие аминного азота и координационное число 4 являются факторами повышения активности.

Комплексные соединения катализируют реакции окисления (пирагаллола, аскорбиновой кислоты и др.), гидролиза, гидрирования, полимеризации и др. Комплексы могут вызывать цепные реакции окисления, в которых они являются инициаторами цепей.

При наличии в координационной сфере металла нескольких лигандов и замене одного из них из-за делокализации электронов происходит изменение электронной плотности также и на других лигандах и соответственно меняется прочность их связи с металлом. Таким образом, за счет изменения числа и природы лигандов в координационной сфере можно влиять на прочность связи (реакционную способность) лиганда-реагента в комплексе металла.

8.5. Кинетика ферментативных реакций.

Катализ и кинетика реакций с иммобилизованными ферментами

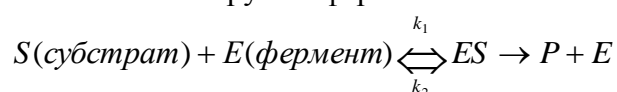
В процессе жизнедеятельности в любом живом организме совершаются сложнейшие и многообразные превращения химических веществ различной природы. Большинство из них протекают с участием биологических катализаторов – ферментов.

Ферментативный катализ существенно отличается от химического катализа:

1) По активности биологические катализаторы в миллионы раз превосходят активность химических катализаторов. Очень малые количества ферментов способны расщеплять огромные количества реагирующих веществ. Так, 1 г кристаллического пепсина расщепляет 50 кг коагулированного яичного белка.

2) Ферменты обладают значительно большей специфичностью. Каждый из них действует лишь на строго определенную реакцию или группу реакций. Специфичность ферментов подразделяется на абсолютную (или химическую) и стереохимическую. Абсолютная специфичность – это действие каждого фермента на вещество строго определенного химического состава. Стереохимическая специфичность заключается в том, что ферменты действуют только на определенные стереоизомеры органических соединений.

Специфичность фермента обуславливается его концентрацией, строением и электрическими свойствами активной группы фермента.



$$v = \frac{k_3 C_S C_E}{C_S + \frac{k_2}{k_1}}$$

где $\frac{k_2}{k_1}$ - величина обратная обычной константной равновесия и называется константной Михаэлиса K_M . Тогда

$$v = k_3 \frac{C_E}{1 + \frac{K_M}{C_S}}$$

Максимальная скорость достигается тогда, когда концентрация субстрата безгранично растет: $v_{\max} = k_3 C_E$ и тогда

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{C_S}}$$

При $C_S = K_M$ $v = \frac{v_{\max}}{2}$. K_M – константа диссоциации в реакции образования комплекса фермент – субстрат, и K_M равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину максимальной. K_M служит мерой сродства между ферментом и субстратом. Чем меньше K_M , тем больше способность к образованию комплекса ES . Величина константы Михаэлиса для различных систем изменяется от 1 до 10^{-8} . Помимо природы субстрата она зависит от величины рН, температуры и других факторов. Поэтому ее значение приводят для характеристики конкретных фермент-субстратных систем в определенных условиях.

В последние годы интенсивно развиваются исследования свойств иммобилизованных ферментов, т.е. ферментов, закрепленных на твердых носителях, что дает возможность легко отделять катализатор от продуктов реакции и использовать его многократно.

Вопросы для самоконтроля

1. Гомогенный катализ. Представления о механизме каталитического действия. Энергия активации каталитического процесса.
2. Сущность кислотно-основного катализа.
3. Особенности окислительно-восстановительного катализа.
4. Понятие и примеры автокаталитических реакций. Индукционный период автокаталитических реакций.
5. Металлокомплексный катализ, примеры.
6. Ферментативный катализ. Константа Михаэлиса. Иммобилизация ферментов.
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции при температуре 500 К, если катализатор уменьшает энергию активации на $\Delta E = 50$ кДж/моль? (Ответ: в $1,7 \cdot 10^4$ раз).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.

2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

Дополнительная

1. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
2. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. – 188 с.
3. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
4. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
5. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 9

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

9.1. Адсорбция и гетерогенный катализ

При *гетерогенном* катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Чаще всего катализатором является твердое тело, а реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии. Реакция протекает на поверхности зерен и пор катализатора. В качестве примера можно назвать реакции окисления аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твердая фаза) или разложение пероксида водорода (жидкая фаза) в присутствии угля или диоксида марганца (твердая фаза). Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора.

Активность твердого катализатора зависит от свойств его поверхности, температуры, давления и др. Поверхность катализатора неоднородна. На ней имеются так называемые *активные центры*, на которых главным образом и протекают каталитические реакции.

Процесс гетерогенного катализа можно представить как последовательность нескольких стадий:

- сближение молекул реагирующих веществ;
- ориентация молекул на активных центрах катализатора;
- адсорбция молекул реагирующих веществ и деформация связей в молекуле;
- химическое превращение адсорбированных и активизированных молекул;
- десорбция продуктов реакции;
- удаление продуктов десорбции с поверхности катализатора.

При гетерогенном катализе снижается энергия активации реагирующей системы за счет энергии адсорбции и повышается концентрация реагирующего вещества (или обоих веществ) на границе раздела. В результате скорость химической реакции возрастает.

9.2. Теории гетерогенного катализа

В настоящее время не существует единой теории гетерогенного катализа. Отдельные теории объясняют лишь частные стороны сложных каталитических явлений.

Для понимания механизма и причин гетерогенного катализа имеют большое значение два общих положения:

- 1) катализ связан с адсорбцией реагирующих веществ на поверхности катализатора;
- 2) в каталитической реакции принимает участие не вся поверхность катализатора, а лишь небольшая ее часть.

Адсорбция является одной из важных стадий гетерогенного катализа, а именно, хемосорбция. Хемосорбированные мономолекулярные слои реагирующих веществ могут рассматриваться как специфические поверхностные промежуточные соединения, которые вследствие своей неустойчивости обладают реакционной способностью.

В 1925 г. английский ученый Г. Тейлор предложил теорию активных центров катализатора. Активные центры возникают на поверхности катализатора в местах, где

атомы слабее всего связаны с кристаллической решеткой (выступы, грани кристаллов, “пики” поверхности). Активных центров $\sim 0,1\%$.

Мультиплетная теория. В основе этой теории лежит принцип структурного соответствия между расположением атомов на активных участках поверхности катализатора и строением реагирующего вещества. Она рассматривает адсорбционное взаимодействие отдельных атомов или атомных групп в молекуле реагирующего вещества (так называемых индексных групп) с определенными геометрически правильными группировками атомов или ионов поверхностного слоя катализатора. Активными центрами на поверхности катализатора являются отдельные участки (так называемые мультиплеты) кристаллической решетки катализатора, имеющие правильную геометрическую конфигурацию. Адсорбированная молекула “садится” на такой мультиплет так, что разные ее индексные группы связываются с разными атомами мультиплета. При этом происходит деформация связей адсорбированной молекулы. Химические связи в молекуле становятся более рыхлыми и легко могут разрываться.

Теория активных ансамблей. Согласно этой теории носителями каталитической активности являются аморфные (не кристаллические) образования из нескольких атомов на каталитически недействительной поверхности носителя. Эти атомы, собираясь в небольшие группы – ансамбли (по 2 – 3 атома), образуют активные центры.

Например, когда катализатором служит железо, нанесенное на уголь, асбест или алюмогель, на поверхности носителя образуются ансамбли, состоящие из нескольких атомов железа. Для синтеза аммиака, например, необходимы ансамбли, состоящие из трех атомов железа. Атомы железа могут свободно перемещаться (мигрировать) по поверхности носителя. В этом случае говорят о мозаичной структуре поверхности. Активность и специфичность катализатора обуславливаются числом и их взаимным расположением.

Вопросы для самоконтроля

1. Гетерогенный катализ. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций.
2. Теории гетерогенного катализа: активных центров, мультиплетов, активных ансамблей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М. Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

Дополнительная

1. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.

2. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. – 188 с.
3. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. – 256 с.
4. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
5. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 10

КАТАЛИЗ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

10.1. Катализаторы биологических систем

Динамическая природа биологических систем особенно ясно обнаруживается в процессе переноса массы. Постоянное и непрерывное обновление всех структурных элементов организма означает, что обмен массой с окружающей средой происходит и в том случае, если общая масса организма остается постоянной.

Так как состав биологических систем в процессах обмена массой остается неизменным, то эти системы отбирают необходимые вещества и выполняют над ними определенные химические операции, т.е. осуществляют химическое кодирование. Трудно себе представить, каким образом некоторый набор молекул мог бы постоянно направлять ход химического превращения по заданному пути, если бы сами эти молекулы бесследно исчезали в первых же стадиях реакции. Очевидно, что-то должно оставаться после акта химического превращения, и это «что-то» и обусловит повторение реакции. Мы приходим к естественному выводу о неизбежности включения каталитических процессов в общий ход метаболизма.

Сами катализаторы не должны быть абсолютно неизменными; от них требуется только, чтобы они изменялись относительно медленно.

Динамическая природа каталитических систем позволяет говорить о катализаторах особого типа, которые следовало бы назвать квази-каталитическими. Истинный классический катализатор должен совершать циклический процесс и выходить из реакции таким, каким он в нее вошел: это вполне соответствует опыту, когда речь идет о простейших катализаторах, например об ионах йода, катализирующих распад перекиси водорода, или об ионах металла в катализе орто-пара-превращения водорода. Чем сложнее структура катализатора, тем менее вероятно, что после акта реакции он вернется в состояние, не отличное от исходного.

Практический опыт свидетельствует об ограниченной продолжительности жизни большинства катализаторов. Различные изменения физического и химического характеров приводят к существенному падению активности в ходе катализируемой реакции. Это обстоятельство считается неприятным побочным явлением, подлежащим по возможности, устранению.

Однако природные катализаторы постоянно возобновляются, и их распад в норме компенсируется регулируемым синтезом. Биологическая эволюция за несколько миллионов лет привела к развитию структур высших порядков, но основные звенья биохимических систем изменились очень мало, и никаких признаков упрочнения ферментов, насколько можно судить, не наблюдается.

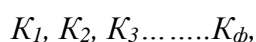
Из этого можно заключить, что лабильность ферментов, вероятно, неслучайное свойство, а особенность, сохранение которой имеет некоторое принципиальное значение.

10.2. Перенос массы в биологических системах. Общие закономерности

Пусть катализатор вступил в реакцию с субстратом и образовал некоторый промежуточный продукт. Рассматривая переходное состояние этого продукта, мы должны в случае классического катализа потребовать, чтобы процессы в переходном

состоянии завершились не только образованием конечного продукта, но и обязательно регенерацией катализатора. Если это ограничение заменить требованием, чтобы наряду с конечным веществом образовалось другое, отличное от катализатора, то возникает больше возможностей в подборе веществ, обеспечивающих быстрое превращение исходных молекул в конечные. Наложим на продукт, в который превращается катализатор, только одно требование: этот продукт должен реагировать с исходным веществом, давая то же конечное вещество.

Каталитическая система



таким образом, представляет собой последовательность веществ, которые получают друг из друга в результате катализируемой реакции превращения субстрата в конечный продукт $S \rightarrow P$.

Каждый из членов этой последовательности характеризуется индивидуальными значениями энтропии активации и энтальпии активации; некоторые из этих характеристик могут быть менее, другие – более благоприятными для реакции, но реализация короткоживущих активных состояний обеспечивает не только уровень активности в реакции с субстратом, но и неспособность этих состояний вступать в побочные процессы, требующие для своего развития большего времени. Постоянный приток свежих форм фермента поддерживает всю квази-каталитическую систему в стационарном или близком нему состоянии.

Разумеется, число оборотов каждой формы не обязательно равно единице: решение этого вопроса связано с природой тех изменений, которые получаются в молекуле биокатализатора после взаимодействия с субстратом.

Концепция квази-каталитической природы ферментов может быть сопоставлена со взглядами, считающими, что молекулы фермента претерпевают глубокую деформацию при взаимодействии с молекулой субстрата, причем после каталитического превращения структура фермента восстанавливается. Более вероятны допущения, что в общем случае полного восстановления не происходит, а развивается постепенно усиливающееся изменение катализатора.

В каждой отдельной реакции константу скорости можно выразить уравнением теории переходного комплекса. В идеальном случае:

$$k_i = \frac{k \cdot T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Если реакция сопровождается частичным разложением катализатора и фактически энтропия активации равна $\Delta S^\ddagger + \sigma$, где σ – добавочная величина, связанная с тем, что катализатор не вернулся в исходное состояние, то, приняв, что значения σ для всех форм $K_1 K_2 K_3 \dots$ приблизительно одинаковы, получим

$$V = \sum k_i' C_k C_S = \frac{kT}{h} e^{\sigma/R} \sum K_i C_k C_S,$$

т.е. суммарная скорость реакция увеличивается по сравнению с идеальным случаем в $e^{\sigma/R}$ раз. Не делая каких-либо допущений об энтропийных или энергетических особенностях отдельных стадий, можно утверждать, что суммарная скорость реакции с участием квази-катализатора может отличаться от скорости реакции с идеальным катализатором на фактор $e^{-\nu/RT}$, где ν – изменение изобарного потенциала (при P и $T =$

const), отвечающее разложению катализатора – фактор разложения, если это разложение вносит свой вклад в ускорение реакции.

Если значения v_i различны для разных стадий, величина v есть усредненное значение изменения изобарного потенциала. Если $v > 0$, то имеет место энергетическое сопряжение в том смысле, что реакция



является источником работы для превращения $K_1 \rightarrow K_2$ и т.д. Если $v < 0$, то процесс является квази-каталитическим и разложение катализатора вносит свой термодинамический вклад в величину изменения изобарного потенциала активации. Биологический смысл действия такой системы в том, что катализатор-фермент «погибает» не в силу своей природной непрочности (т.е. из-за некоторого несовершенства структуры), а потому, что его разрушение есть дополнительный источник активации – динамичность структуры служит целям катализа.

В чем заключается изменение биокатализатора, что именно происходит с ним в процессе катализа?

Место фиксации молекулы субстрата есть арена наиболее активной химической деятельности. Процесс изменения состояния сосредотачивается, вероятно, прежде всего на этих зонах. По всем данным субстрат способен «организовать» надлежащую структуру каталитического центра. Отсюда следует, что исходные состояния в активной группе могут быть различными, т.е. она способна проходить через несколько состояний пригодных для катализа. Изменения могут происходить не только в первичной, вторичной и третичных структурах, вполне логичны допущения, что и четвертичная структура, очень существенная для катализа, может принять участие в квази-каталитическом процессе.

В строении ферментов поражает, прежде всего, всестороннее использование макроформы. Вероятно, что все возможности, открываемые цепеобразным строением макромолекулы, в которую вкраплены фрагменты активных участков, исчерпаны в биологических структурах. Конкретно, возможность регулирования, целям которой служат:

- 1) свертывание цепей в клубок, сближающее активные группы и благоприятствующее надлежащему расположению фиксированных групп;
- 2) образование таких макродеталей конфигурации, как впадины и «щели» в гигантских молекулах;
- 3) возникновение структур, состоящих из субъединиц, причем активность оказывается зависящей от числа субъединиц в составной частице;
- 4) возникновение ферментных комплексов, в которых субъединицы различны по природе так, что активность определяется уникальным набором таких единиц;
- 5) образование в биокаталитических системах фрагментов, способных совершать направленные движения, облегчающие ход процессов катализа;
- 6) высокая «гибкость» некоторых связей, приводящая к тому, что деформация, вызванная связыванием ингибитора в одном месте молекулы фермента, вызывает изменение структуры в другом;
- 7) изменение активности посредством присоединения и отнятия целых фрагментов молекул, «открывающих» или блокирующих активные участки;
- 8) изгиб макромолекул, облегчающий контакты между группами, непосредственно участвующими в катализе.

Несомненно, можно назвать и другие функции, для выполнения которых макромолекулярный тип строения белковых катализаторов оказался существенным.

Вопросы для самоконтроля

1. Динамическая природа каталитических биосистем.
2. Перенос массы в биологических системах.
3. Квази-каталитическая природа ферментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.

Дополнительная

1. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
2. **Николаев, Л.А.** Основы физической химии биологических процессов / Л.А. Николаев. – М.: Высш. шк., 1976. – 240 с.
3. **Чанг, Р.** Физическая химия с приложениями к биологическим системам / Р. Чанг. – М.: Мир, 1980. – 663 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
4. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
5. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
6. Практикум по физической химии: Учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
7. **Байрамов, В.М.** Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
8. Физическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник / ред.: К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
9. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
10. **Николаев, Л.А.** Основы физической химии биологических процессов / Л.А. Николаев. – М.: Высш. шк., 1976. – 240 с.
11. **Чанг, Р.** Физическая химия с приложениями к биологическим системам / Р. Чанг. – М.: Мир, 1980. – 663 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Лекция 1. Скорость химической реакции. Порядок и молекулярность реакции..	4
1.1. Основные понятия химической кинетики.....	4
1.2. Зависимость скорости реакции от концентрации. Порядок и молекулярность реакции.....	5
Вопросы для самоконтроля.....	7
Список литературы.....	7
Лекция 2. Формальная кинетика	8
2.1. Формальная кинетика реакций нулевого порядка.....	8
2.2. Формальная кинетика реакций первого порядка.....	8
2.3. Формальная кинетика реакций второго порядка.....	8
2.4. Формальная кинетика реакций n-го порядка.....	9
2.5. Способы определения порядка реакции.....	9
Вопросы для самоконтроля.....	10
Список литературы.....	11
Лекция 3. Кинетика сложных реакций	12
3.1. Параллельные реакции.....	12
3.2. Последовательные реакции.....	13
3.3. Обратимые (двусторонние) реакции.....	15
3.4. Сопряженные реакции.....	16
Вопросы для самоконтроля.....	17
Список литературы.....	17
Лекция 4. Влияние температуры на скорость химической реакции	18
4.1. Зависимость скорости реакции от температуры.....	18
4.2. Энергия активации. Теория Аррениуса.....	18
4.3. Теории химической кинетики.....	20
Вопросы для самоконтроля.....	21
Список литературы.....	21
Лекция 5. Цепные реакции	22
5.1. Понятия цепных реакций.....	22
5.2. Простые цепные реакции.....	22
5.3. Вывод кинетического уравнения простой цепной реакции.....	23
5.4. Разветвленные цепные реакции.....	24
5.5. Характерные особенности цепных реакций.....	24
Вопросы для самоконтроля.....	25
Список литературы.....	26
Лекция 6. Фотохимические процессы	27
6.1. Основные понятия фотохимических реакций.....	27
6.2. Законы фотохимии.....	27
6.3. Квантовый выход.....	28
6.4. Скорость фотохимических реакций.....	29
6.5. Сенсibilизированные реакции.....	30
6.6. Фотосинтез.....	30
Вопросы для самоконтроля.....	31
Список литературы.....	31

Лекция 7. Катализ	32
7.1. Основные понятия катализа.....	32
7.2. Классификация каталитических процессов.....	32
7.3. Основные свойства катализаторов. Факторы, влияющие на каталитические реакции.....	33
Вопросы для самоконтроля.....	34
Список литературы.....	34
Лекция 8. Гомогенный катализ	36
8.1. Механизм гомогенных каталитических процессов.....	36
8.2. Кислотно-основной катализ.....	36
8.3. Окислительно-восстановительный катализ.....	37
8.4. Автокатализ.....	37
8.5. Металлокомплексный катализ.....	38
8.6. Кинетика ферментативных реакций. Катализ и кинетика реакций с иммобилизованными ферментами.....	38
Вопросы для самоконтроля.....	39
Список литературы.....	39
Лекция 9. Гетерогенный катализ	41
9.1. Адсорбция и гетерогенный катализ.....	41
9.2. Теории гетерогенного катализа.....	41
Вопросы для самоконтроля.....	42
Список литературы.....	42
Лекция 10. Катализ в биологических системах	44
10.1. Катализаторы биологических систем.....	44
10.2. Перенос массы в биологических системах. Общие закономерности.....	44
Вопросы для самоконтроля.....	47
Список литературы.....	47
Библиографический список	48
Содержание	49