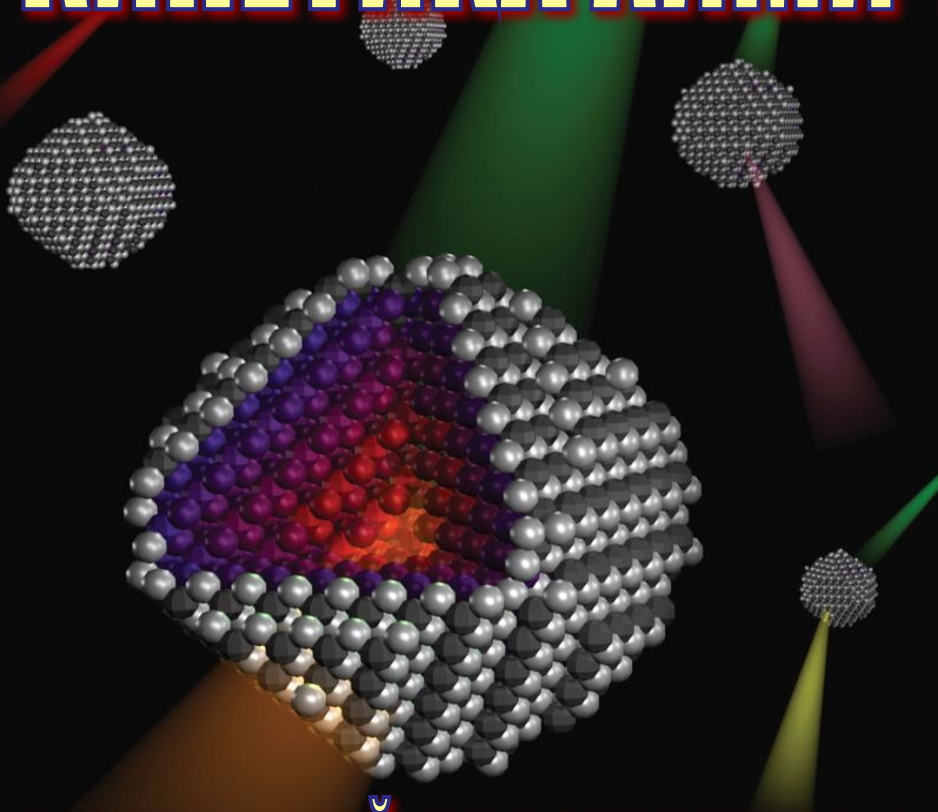


# КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ



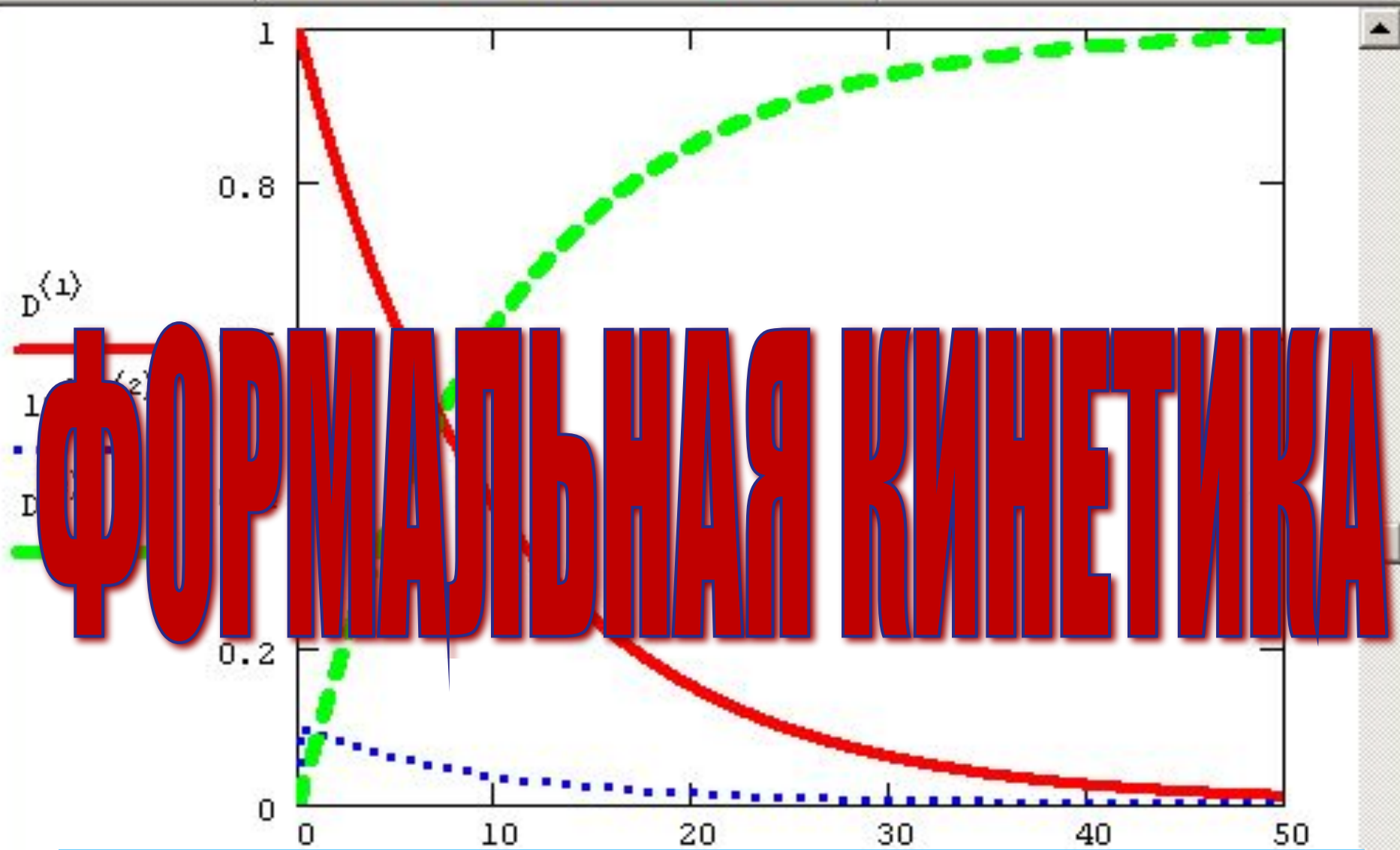
ЦИКЛ ЛЕКЦИЙ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА



**Химическая кинетика** — учение о химическом процессе, закономерностях протекания его во времени и механизме.

Термодинамика ставит и решает задачи определения состояния равновесия, константы равновесия, выхода продуктов, но не может определить время достижения равновесия, скорость процесса, концентрации веществ в любой момент времени, что решает химическая кинетика.

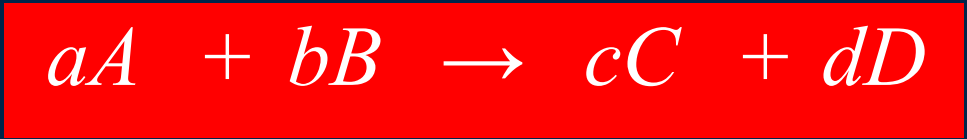
Но химическая кинетика может увеличить скорость только той реакции, которая является термодинамически возможной.



Дает математическое описание скорости реакции без учета механизма данной реакции

**Скорость реакции – это скорость изменения химической переменной** (степени превращения, степени протекания реакции) **во времени в ед. объема (V):**

$$v = \frac{\xi^I}{V} = \frac{1 \cdot dn_i}{v_i V dt} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right]$$



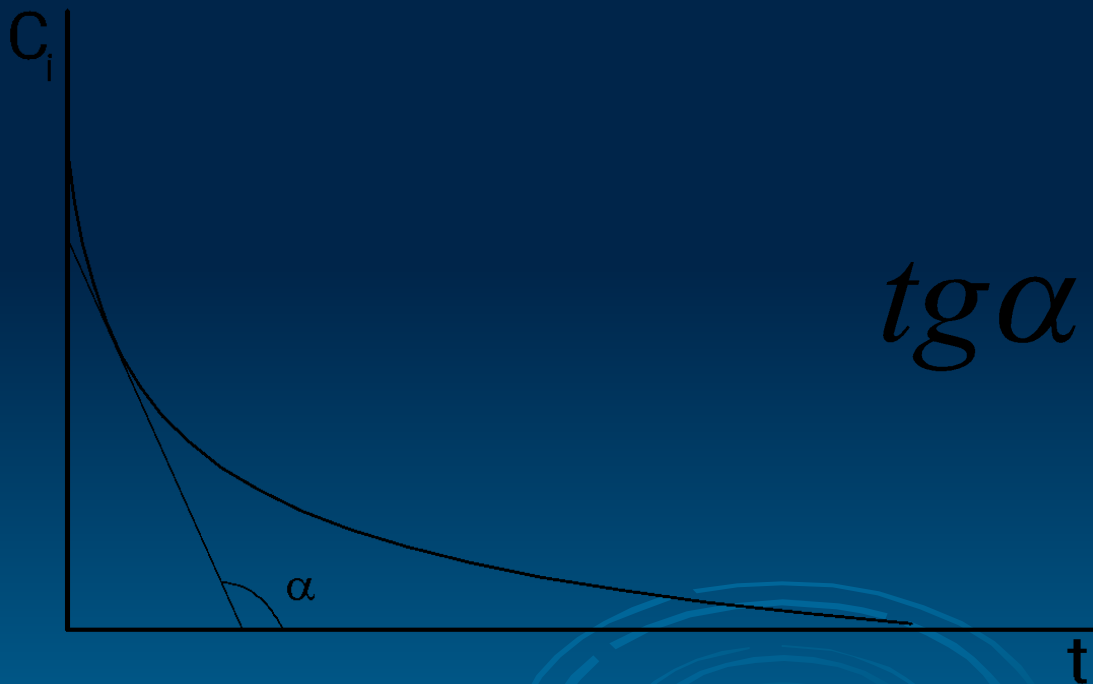
$$\xi = \frac{n_A - n_A^0}{a} = \frac{n_B - n_B^0}{b} = \frac{n_C - n_C^0}{c} = \frac{n_D - n_D^0}{d}$$

На практике часто используют в качестве скорости реакции **изменение концентрации в единицу времени:**



где  $dn_i$  – изменение количества  $i$ -го компонента,  $v_i$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента

$v_i$  Графическое изображение  $C$  от времени называется кинетической кривой. Проводя графическое дифференцирование можно найти величину производной  $dC/dt$  в любой момент времени, которая охарактеризует скорость



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dC_i}{dt} = v_i$$

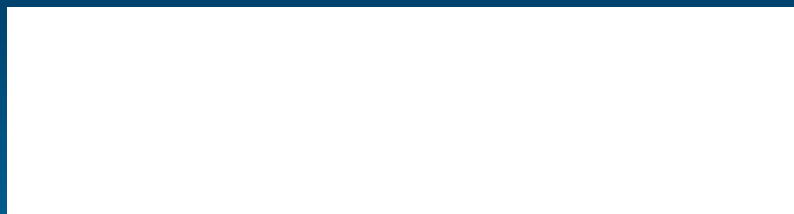
Для реакции  $aA + bB = cC + dD$  запись:



есть кинетическим уравнением химической реакции. Оно отражает основной постулат кинетики:

**Скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.**

Множитель « $K$ », показывающий, с какой скоростью идет химический процесс при концентрациях реагирующих веществ равных единице, называется **константой скорости** химического процесса.



$$v_B = vK C_A^a C_B^b$$

# Кинетическая классификация химических реакций согласно молекулярности и порядка реакции

*Молекулярность реакции* определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном акте взаимодействия. Чаще всего встречаются моно-, би- и тримолекулярные реакции.



# Кинетическая классификация химических реакций

Порядком реакции называется сумма степеней концентраций в кинетическом уравнении.

Например:

- 1  $V = kC_{\text{CaCO}_3}$   $n=1$ , 1 порядок
- 2  $V = kC_{\text{H}_2}C_{\text{J}_2}$   $n=2$ , 2 порядок
- 3  $V = kC_{\text{NO}}^2C_{\text{O}_2}$   $n=3$ , 3 порядок
- 4  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ ,  $V = kC_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$  - это реакция первого порядка

К реакциям нулевого порядка относятся реакции, скорость которых не зависит от концентрации. Например, ферментативные, цепные, реакции изомеризации. **Если молекулярность и порядок реакции не совпадают, реакции называются псевдомолекулярными** (уравнение 4).

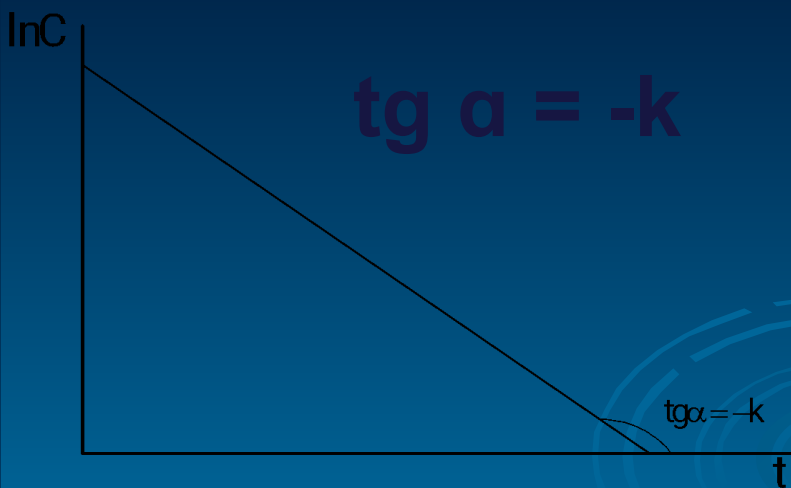


# Реакции первого порядка

Пусть реакция  $A \rightarrow B$  является кинетически необратимой реакцией первого порядка.

Составим дифференциальное уравнение которым описывается изменение концентрации исходного вещества А:

$$\frac{dC_A}{dt} = \nu_A \cdot \nu = -1 \cdot kC_A$$

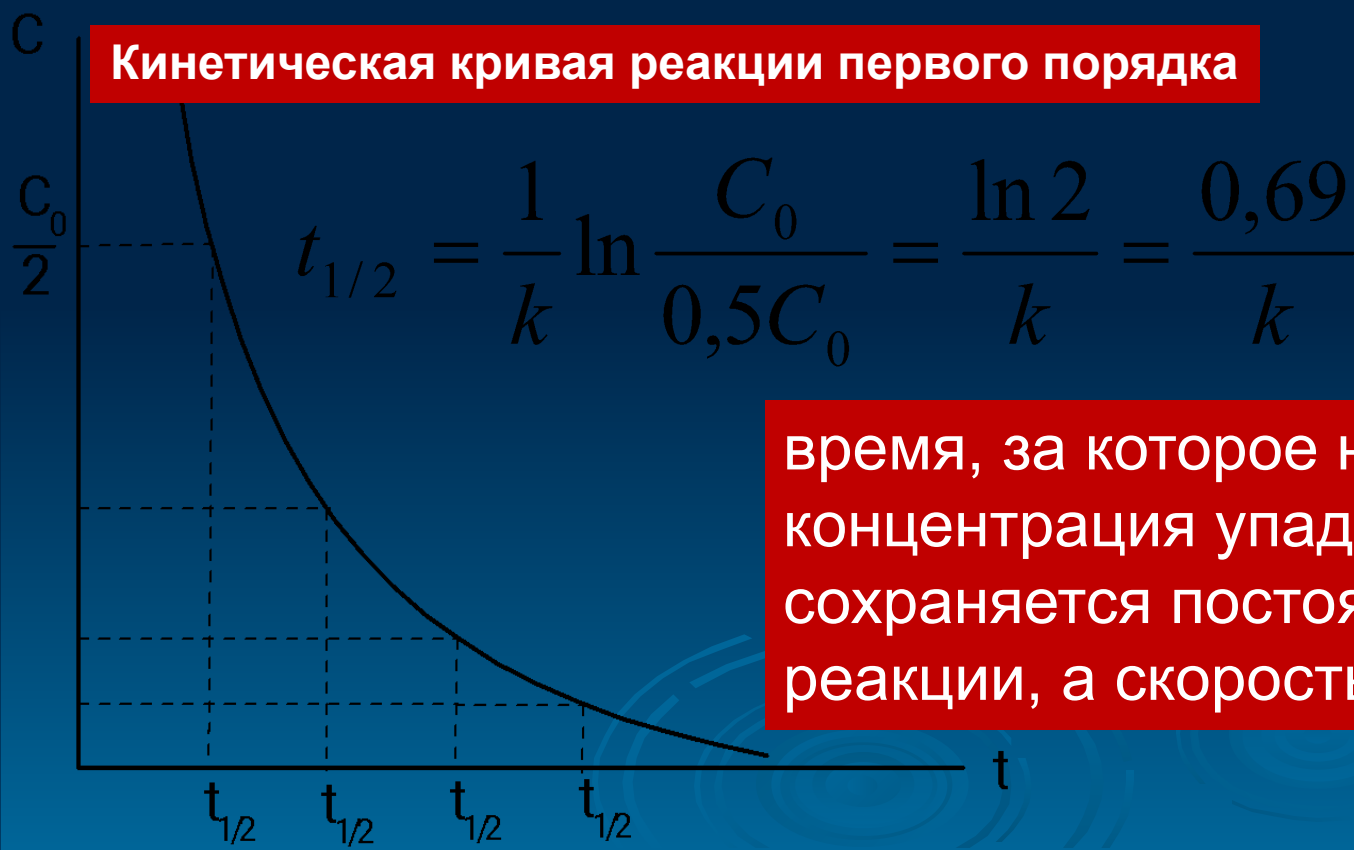


$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Размерность константы  $[t^{-1}]$

# Реакции первого порядка

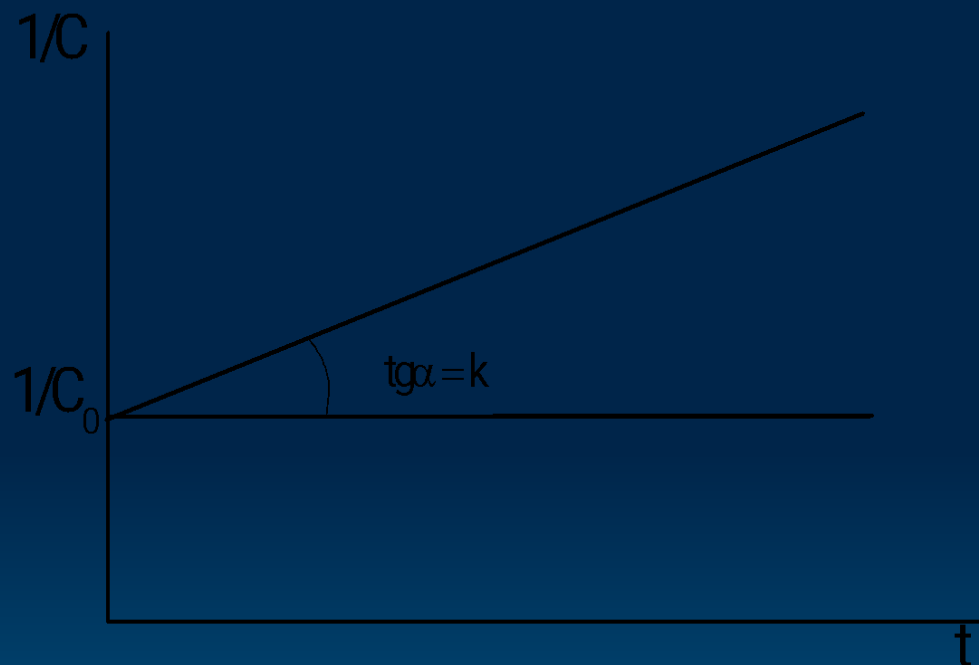
Существенное значение имеет время, за которое концентрация исходного вещества упадет в два раза, так называемое время полураспада ( $t_{1/2}$ ) или полупериод реакции



время, за которое начальная концентрация упадет вдвое, сохраняется постоянным для данной реакции, а скорость понижается

# Реакции второго порядка

Для реакции  $A + B \rightarrow C + D$ , полагая, что концентрации веществ  $A$  и  $B$  одинаковы:



$$v_A = -kC_A C_B = -kC^2,$$

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2,$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), \quad [t^{-1} \cdot C^{-1}]$$

# Реакции второго порядка

Время полупериода вычисляется так:  
Отсюда видно, что время полураспада  
зависит от начальной концентрации.

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

Во сколько раз уменьшается концентрация, во столько раз  
увеличивается полупериод реакции.

## Кинетическая кривая реакции второго порядка

Если же исходные концентрации веществ  $A$  и  $B$  различны,  
то константа скорости определяется уравнением:

$$k = \frac{1}{t(C_A^0 - C_B^0)} \left( \ln \frac{C_A}{C_B} - \ln \frac{C_A^0}{C_B^0} \right)$$

# Методы определения порядка реакции

Для определения порядка реакции в целом необходимо определить частные порядки по каждому веществу, вступающему в реакцию, а затем суммировать их. Для определения порядка по данному веществу необходимо создать условия, при которых будет изменяться концентрация только этого вещества.



# Методы определения порядка реакции

Укажем некоторые из таких условий:

- В реакции принимает участие одно исходное вещество.
- Скорость реакции зависит от концентрации одного реагента и катализатора, концентрация которого постоянна.
- Все реагенты, кроме одного, берутся в большом избытке.
- Концентрация всех реагентов, кроме одного, поддерживается постоянной каким-либо искусственным путем. Например, проводя реакции с участием иона  $\text{OH}^-$  как реагента, можно обеспечить присутствие буфера для поддержания концентрации  $\text{OH}^-$ .

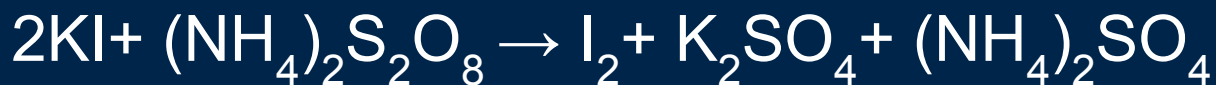
При определении порядка реакции используется основное свойство кинетического уравнения

$$v = kC_A^m C_B^n$$

# Методы определения порядка реакции

## Метод подстановки

По ходу реакции определяют текущие концентрации исходного вещества в различные моменты времени от начала реакции. По уравнению для константы скорости первого порядка рассчитывают все возможные значения  $K$ . Если значения  $K$  постоянны (в пределах ошибки опыта), то реакция имеет первый порядок. Аналогично проверяют на второй порядок.



$$K = \frac{2.3}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$$

Если реакция не первого и не второго порядка, то для определения порядка используют другие методы.

# Методы определения порядка реакции

Графический метод основан на том, что кинетическая кривая может иметь линейный вид  $(x) = f(t)$ , где вид  $(x)$  соответствует конкретному порядку реакции:

для первого порядка  $\ln C = f(t)$ ,

для второго порядка  $1/C = f(t)$ ,

для третьего порядка  $1/C^2 = f(t)$ ,

для нулевого порядка  $C_{\text{продукта}} = f(t)$ .

Поочередно строя зависимости, смотрят, в каких координатах получается прямая линия.

Графический метод и метод подстановки взаимосвязаны, и нет смысла использовать первый, если второй не выявил порядок реакции



# Методы определения порядка реакции

**В методе начальных скоростей** скорость расходования вещества в начальный момент времени определяется по уравнению:

$$v_0 = k(C_A^0)^n (C_B^0)^m$$

Для понижения порядка проводят ряд опытов, в которых берется вещество **A** с различной начальной концентрацией,  $C_A^0$ , а начальная концентрация **B** во всех опытах берется одинаковой. Тогда

$$v_0 = k^I (C_A^0)^n \quad k^I = k(C_B^0)^m \quad \ln v_0 = \ln k^I + n \ln C_A^0$$

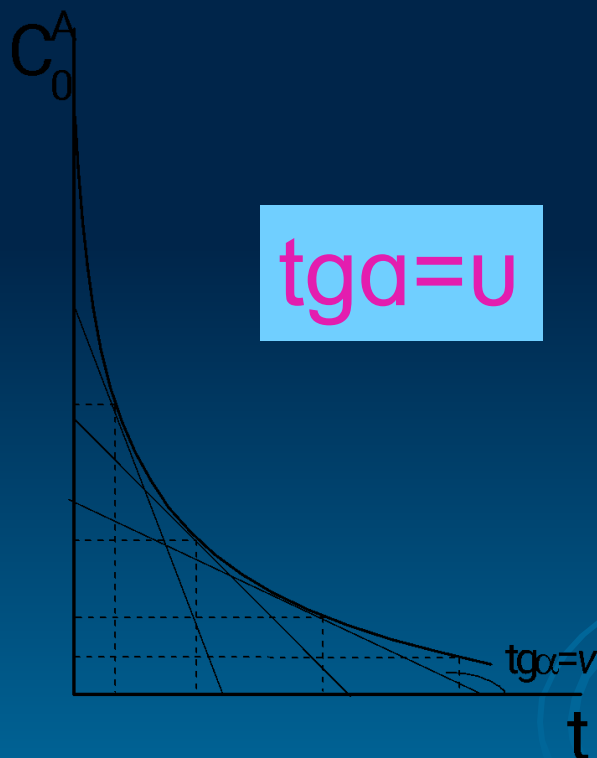
Получилось уравнение прямой в координатах ( $\ln v_0$ ,  $\ln C$ ) с тангенсом угла наклона, равным порядку реакции,  $n$ .

**Метод избытка (метод Вант - Гоффа)** основан на изменяющейся во времени скорости реакции от концентрации реагента. Реакцию проводят при большом избытке всех реагентов, кроме одного, например А. Тогда

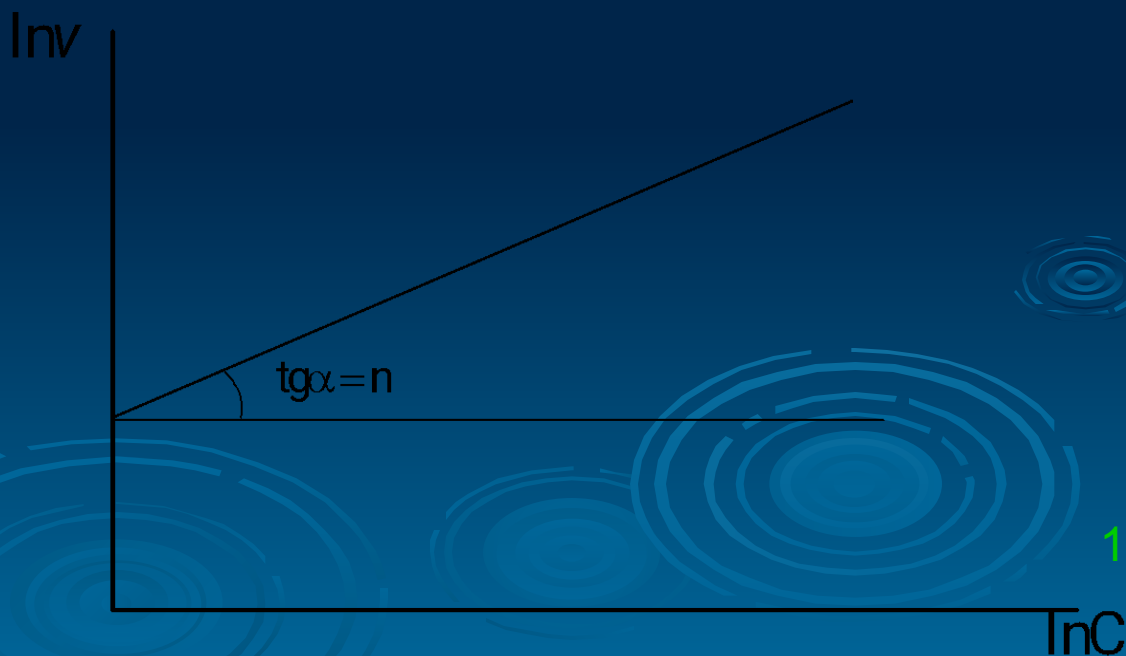
Скорости находят из полной кинетической кривой, определяя тангенсы углов наклона

$$v = kC_A^n,$$

$$\ln v = \ln k + n \ln C_A.$$



По найденным значениям  $v$  строят график и находят порядок,  $n$



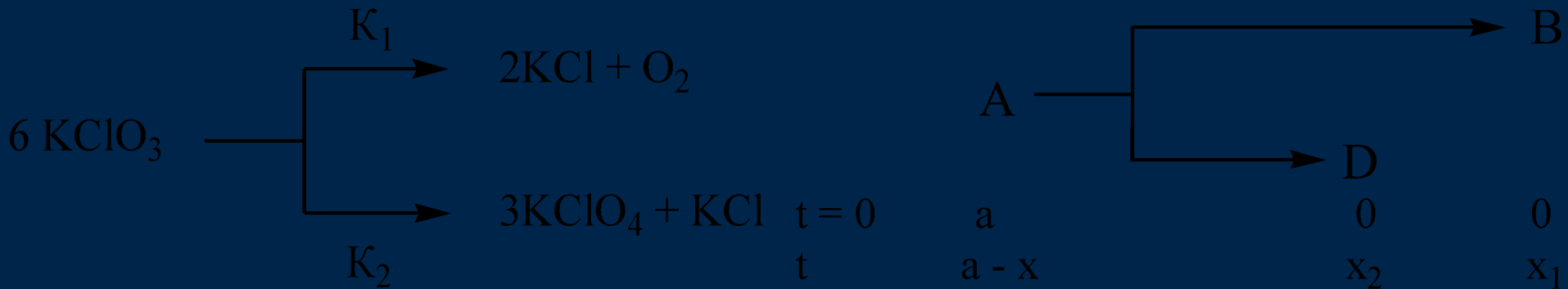
Для нахождения **общего порядка** реакции необходимо взять реагенты в стехиометрическом соотношении. Если стехиометрическое уравнение реакции:  $aA + bB \rightarrow$  продукты то при  $C_A : C_B = a : b$

$$C_B = C_A \cdot \frac{b}{a}$$

Далее логарифмирование приведет к линейной зависимости  $\ln u$  от  $\ln C_A$  и определению  $(n + m)$  как тангенс угла наклона

# Параллельные реакции

При параллельных реакциях одно и то же вещество (или вещества) участвует в нескольких реакциях, давая различные продукты.



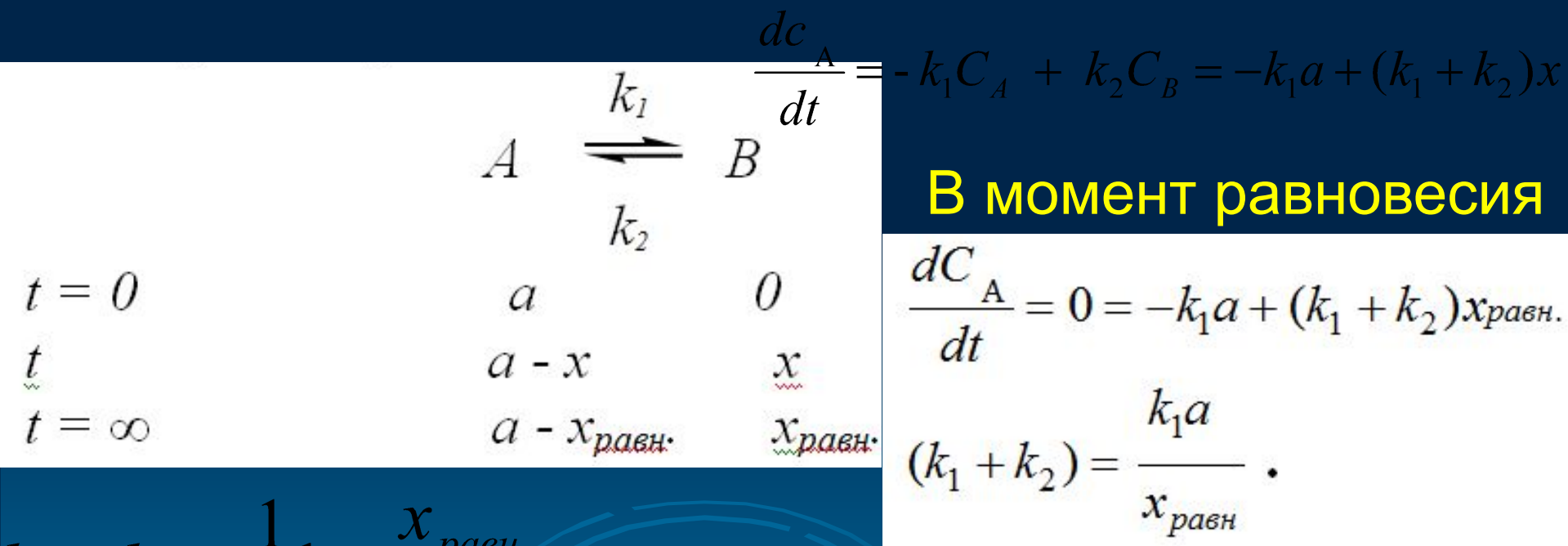
$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A = -(k_1 + k_2) C_A,$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

# Обратимые реакции

Обратимыми (двусторонними) в кинетике называют реакции, которые протекают одновременно, как в прямом, так и в обратном направлении.

Если скорость обратной реакции неизмеримо меньше скорости прямой реакции, то такая реакция кинетически необратима.

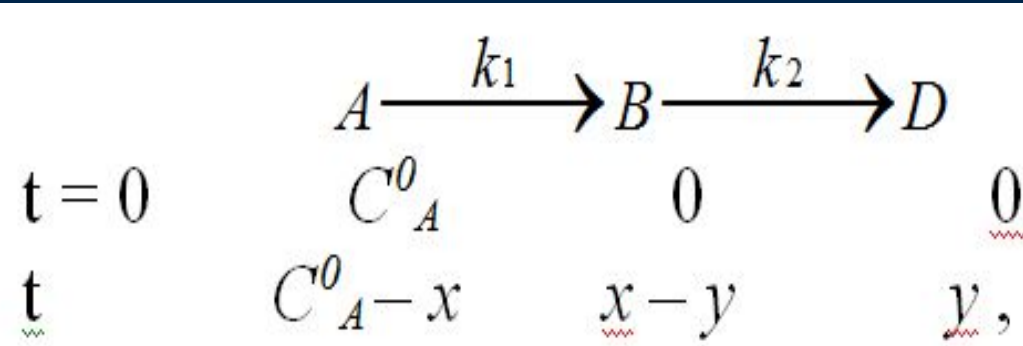


$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\text{равн.}}}{x_{\text{равн.}} - x}$$

← В любой момент времени t

**Последовательные реакции** состоят из нескольких стадий, следующих друг за другом.

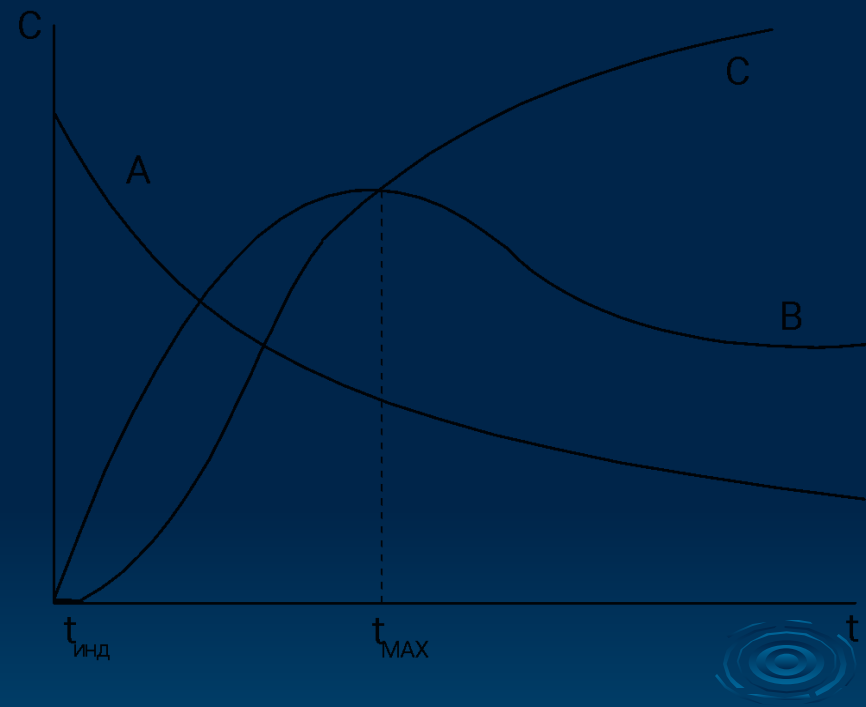
Например гидролиз трисахаридов в кислой среде:



$$C_A = C_A^0 e^{-k_1 t}$$

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

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



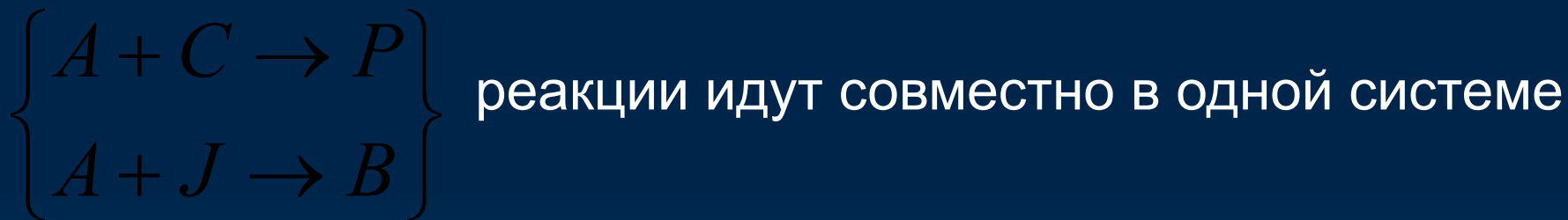
**Химическая индукция** – такое явление, когда одна химическая реакция вызывает (индуцирует) протекание в системе другой, неосуществимой в отсутствие первой.

**Две реакции, из которых одна индуцирует протекание другой, называются сопряженными.**

Схема сопряженной реакции в простейшем случае:

1.  $A + C \neq P$  (реакция не идет самостоятельно);

2.  $A + J \rightarrow B$  (реакция идет самостоятельно);



Например, реакция  $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$  идет только при достаточно высоких температурах. Но если в системе протекает реакция окисления водорода  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ , то в этой системе окисляется и  $CO$  при невысоких температурах. В этих сопряженных реакциях кислород  $O_2$  является актором,  $H_2$  – индуктором, а  $CO$  – акцептором.

# Влияние температуры на скорость реакции. Энергия активации

Поскольку  $v_A = akC_A^m C_B^n$ , то влияние температуры на скорость выражается через влияние температуры на  $k$ , поскольку концентрация от температуры практически не меняется.

Я. Вант–Гоффом сформулировано эмпирическое правило: **с повышением температуры на 10 К скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.**

$$\gamma = K_{T+10} / K_T,$$

где  $\gamma$  – коэффициент Вант – Гоффа;

$K_T$  – константа скорости реакции при температуре  $T$ ;

$K_{T+10}$  – константа скорости реакции при температуре на 10 К выше.



# ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.

$$V_{t_1} = V_{t_0} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Где  $V_{t_1}$  – скорость химической реакции при температуре на 10К больше, чем начальная скорость  $V_{t_0}$ ;

$\gamma$  – коэффициент Вант – Гоффа;

$t_2$  – температура на 10 К выше, чем начальная температура  $t_1$

# Энергия активации.

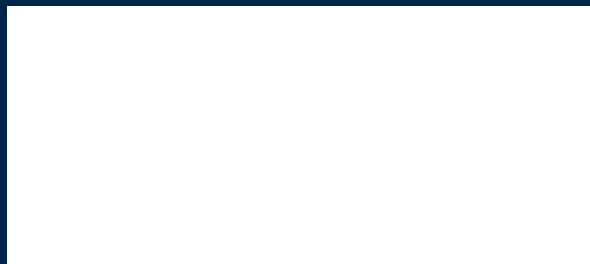
Значительное увеличение скорости реакции с увеличением температуры можно объяснить столкновением активных частиц с большим запасом энергии. К ним относятся:

- *быстрые молекулы, кинетическая энергия которых  $E_k \geq 9,7$  кДж/моль.*
- *возбуждённые молекулы.*

Неактивные молекулы можно активизировать повышением температуры, воздействием света, УФ, ИК – излучением.

Энергия, необходимая для превращения неактивных частиц в активные, называется энергией активации  $E_a$  кДж/моль.

Энергия активации может быть вычислена по уравнению Аррениуса, которое дает более строгую зависимость константы скорости от температуры :



$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

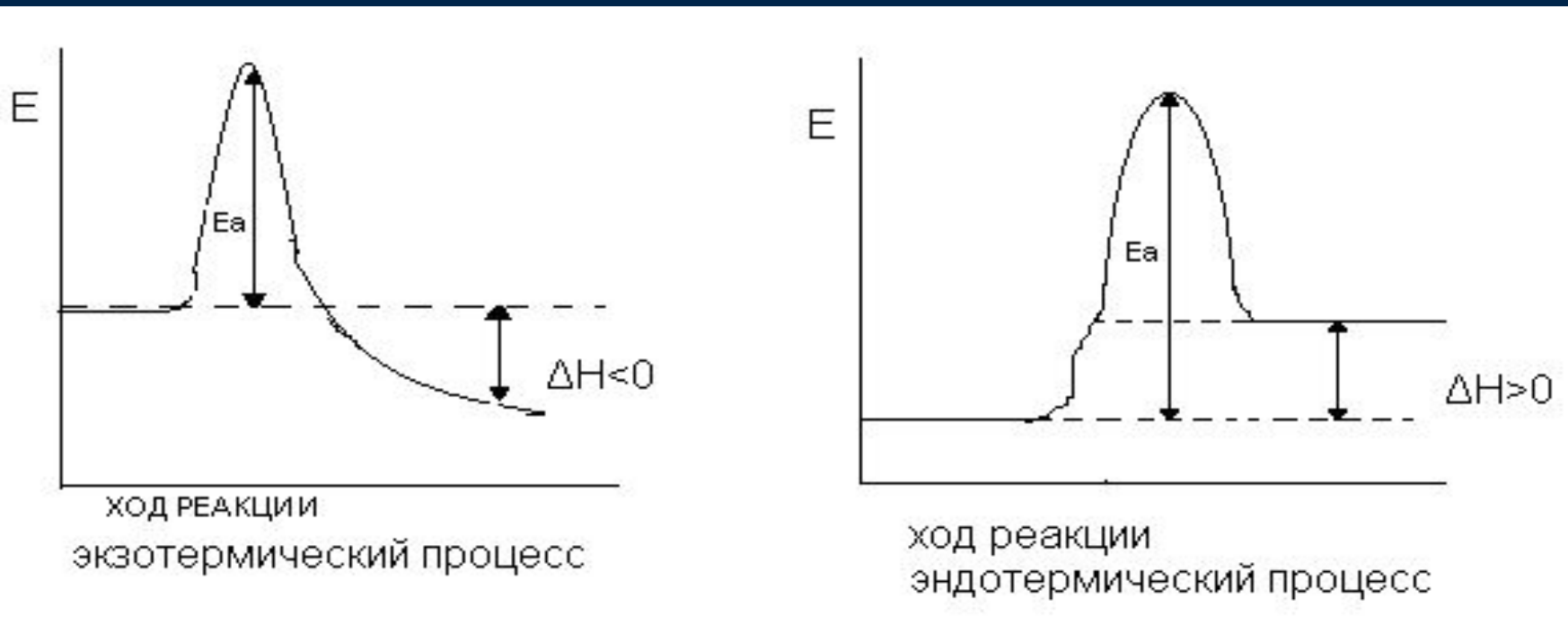
**K** – константа скорости реакции;

**R** – газовая постоянная;

**A** – постоянная величина или общее число столкновений;

**T** – температура;

**E<sub>a</sub>** – энергия активации.

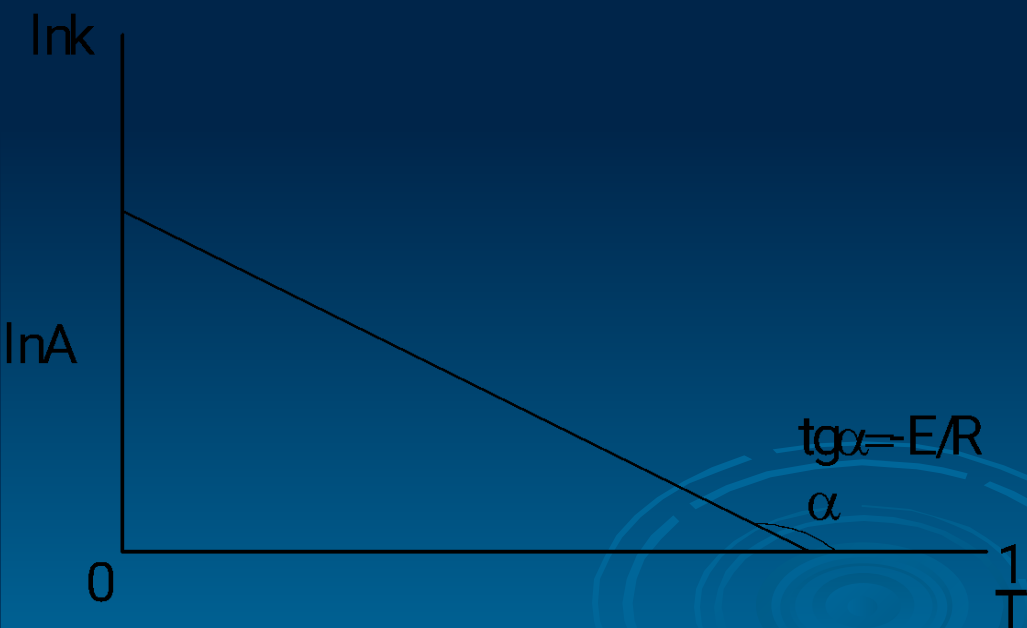


Из уравнения Аррениуса видно, что величинами, характеризующими реакцию, являются предэкспоненциальный множитель  $A$  и энергия активации  $E$ .

# Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя

## Графический метод

Если, используя уравнение Аррениуса, построить график зависимости экспериментальных величин  $\ln k$  от  $1/T$ , то получим прямую. По оси ординат отсекается отрезок, равный  $\ln A$ . Тангенс угла наклона на кривой равен



$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

$$-\frac{E}{R} \Rightarrow E = -R \text{tg}\alpha$$

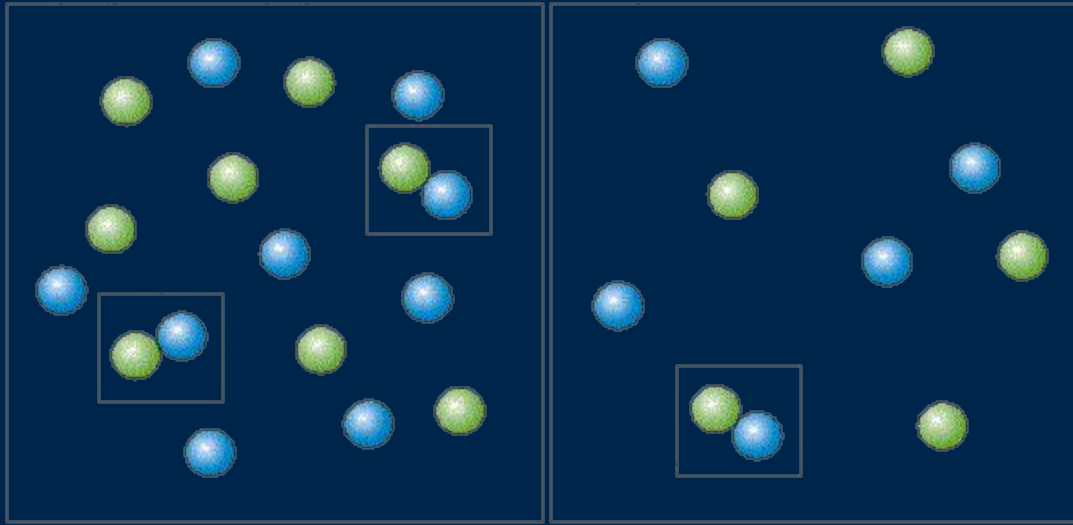
# Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя

Второй метод основан на измерении скорости химической реакции при двух температурах

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

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Постоянной энергия активации может быть только в простых реакциях. Для сложных реакций величина  $E$  является переменной и не имеет такого простого физического смысла, как в случае простых реакций.



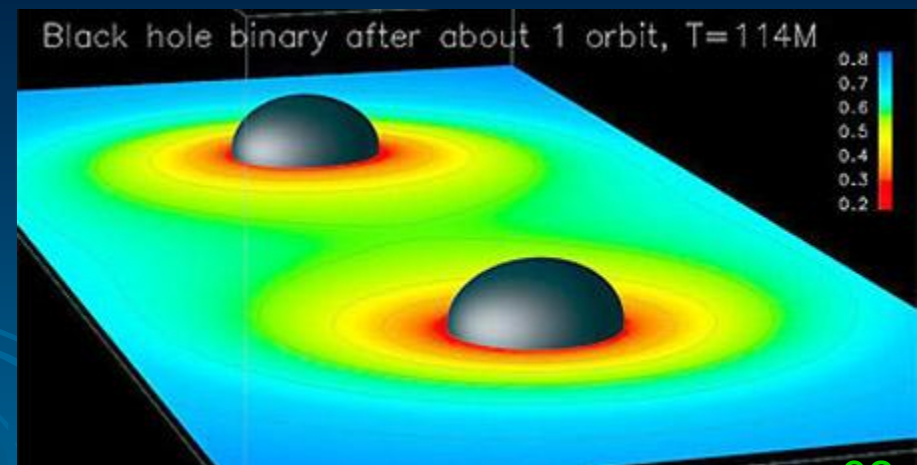
Изучает механизмы  
химической  
реакции, в  
частности  
закономерности  
протекания  
элементарного акта  
реакции

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ КИНЕТИКА

# Теория активных соударений

Сформулирована Аррениусом в 1889 году. В основе теории лежит представление о том, что для протекания химической реакции необходимо соударение между молекулами исходных веществ, а число соударений определяется интенсивностью теплового движения молекул. Но не каждое соударение молекул приводит к химическому превращению: к нему приводит лишь активное соударение.

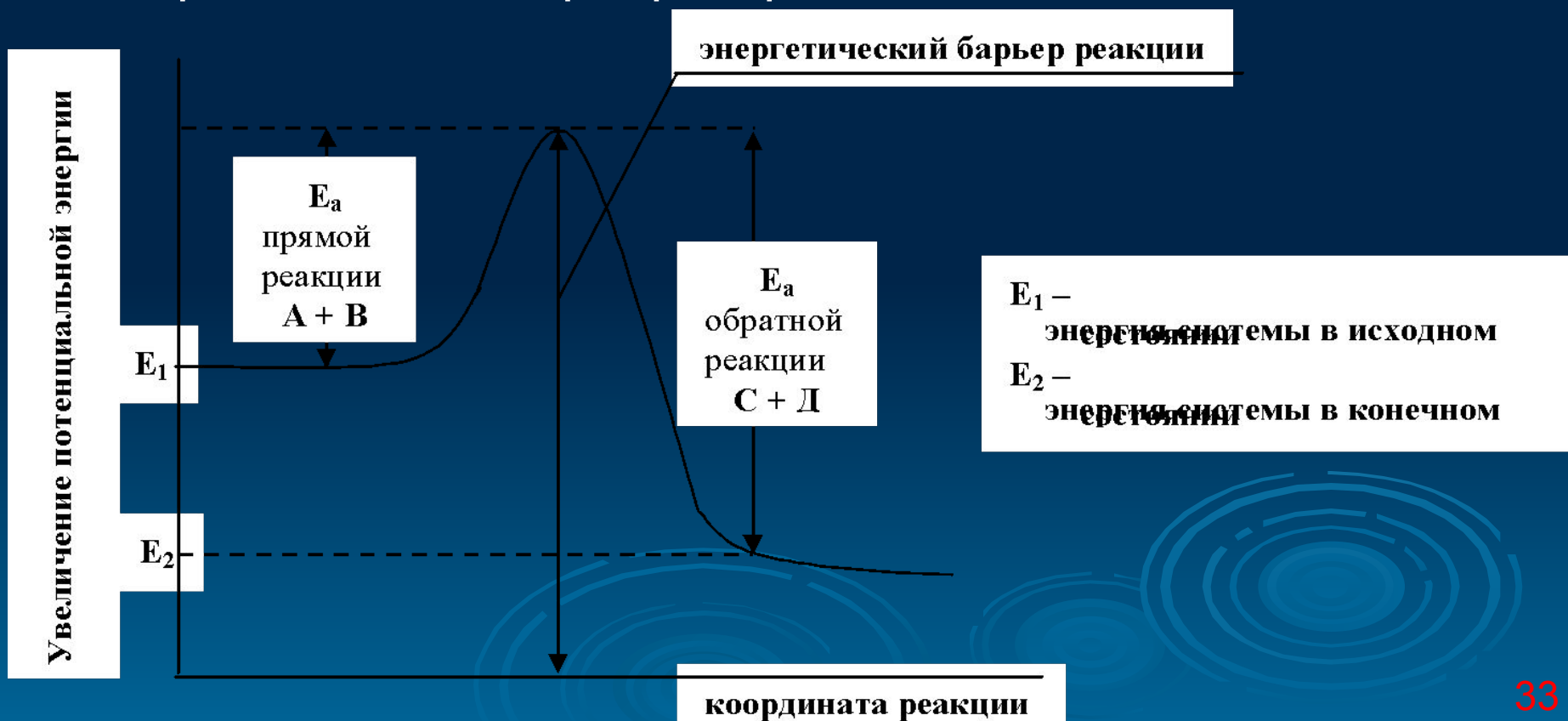
Активные соударения – это соударения, которые происходят, например, между молекулами **A** и **B** с большим запасом энергии.





# Теория активных соударений

- Тот минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы исходных веществ для того, чтобы их соударение было активным, называется энергетическим барьером реакции.



# Теория активных соударений

- То дополнительное количество энергии, которое надо добавить к средней энергии молекул исходных веществ, чтобы соударение между молекулами исходных веществ было активным, называется энергией активации ( $E_a$ ).
- Энергия активации влияет на значение константы скорости и ее зависимости от температуры: чем больше  $E_a$ , тем меньше константа скорости и тем значительнее влияет на нее изменение температуры.
- Константа скорости реакции связана с энергией активации уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

# Теория активных соударений

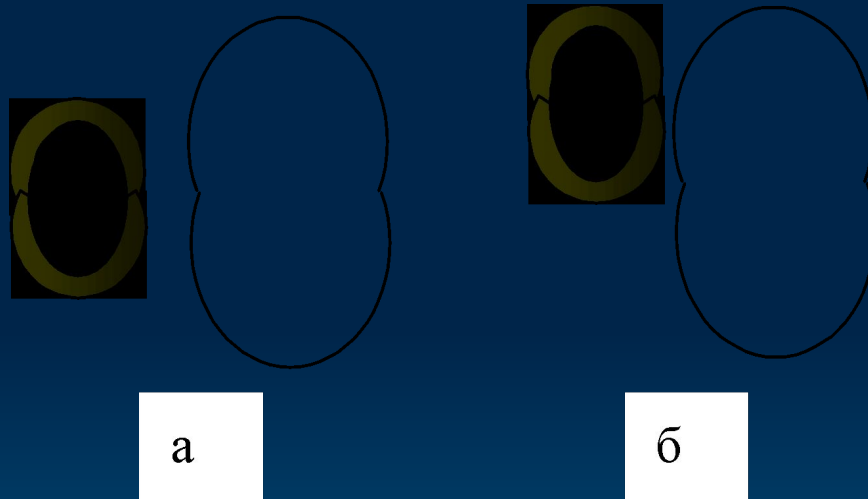
- Однако наблюдаемые константы скорости реакции, как правило, гораздо меньше, вычисленных по уравнению Аррениуса. Поэтому для константы скорости реакции уравнение видоизменяют следующим образом:

$$k = PZ e^{-E_a/RT} \quad A = PZ$$

- где  $Z$  – теоретическое число столкновений,  $P$  – фактор вероятности или стерический, учитывает все влияния, вызывающие отклонения от идеального уравнения.

# Ориентация молекул

- Для реакции между двумя молекулами с достаточной энергией активации необходима их определенная взаимная ориентация при соударении.



- а – благоприятная для реакции ориентация молекул водорода и йода при столкновении;
- б – неблагоприятная для реакции ориентация при столкновении молекул водорода и йода.

# Теория активированного (переходного) комплекса (переходного состояния)

Эта теория – простейший и исторически первый вариант статистической теории химических реакций. Разработана Э. Вигнером, М. Поляни, Г. Эйрингом, М. Эвансом в 30-х годах 20 века.



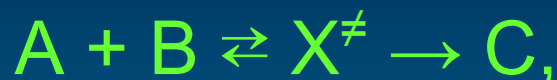
# Теория активированного (переходного) комплекса (переходного состояния)

В основу теории также положено представление о столкновении молекул как непременном условии реакции, но при этом рассматривается механизм столкновения молекул.

Если мы рассмотрим такую реакцию:

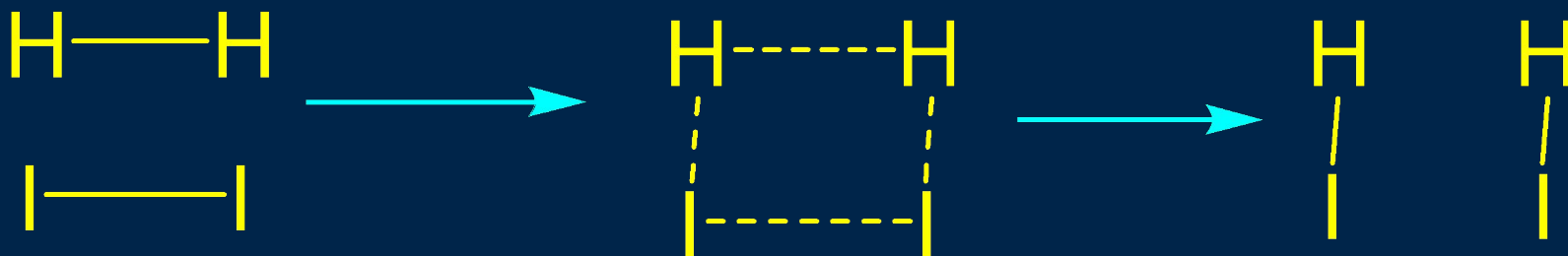


то исходя из теории переходного состояния, можно сказать, что эта реакция протекает так:



где  $A$  и  $B$  — исходные вещества,  $X^\ddagger$  — переходный комплекс,  $C$  — продукт реакции.

**Переходный комплекс** – это такое состояние взаимодействующих молекул, когда старые связи еще не разорвались, а новые еще не образовались, но перераспределение связей уже началось.



Переходное состояние характеризуется непрерывным изменением расстояний между взаимодействующими атомами. В этом существенное отличие переходного комплекса от обычной молекулы, в которой средние расстояния между атомами не зависят от времени. Переходный комплекс не следует также путать с промежуточными продуктами, у которых расстояния между атомами тоже остаются неизменными.

# Теория активированного (переходного) комплекса (переходного состояния)

Основной постулат теории переходного состояния состоит в том, что исходные вещества всегда находятся в равновесии с переходным комплексом:  $A + B \rightleftharpoons X^\ddagger \rightarrow C$ . Тогда константа равновесия образования комплекса равна:

$$K_{\text{х.р.}}^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A] \cdot [B]}$$

Из этого выражения концентрация переходного комплекса равна:  $X^\ddagger = K_{\text{х.р.}}^\ddagger [A] \cdot [B]$

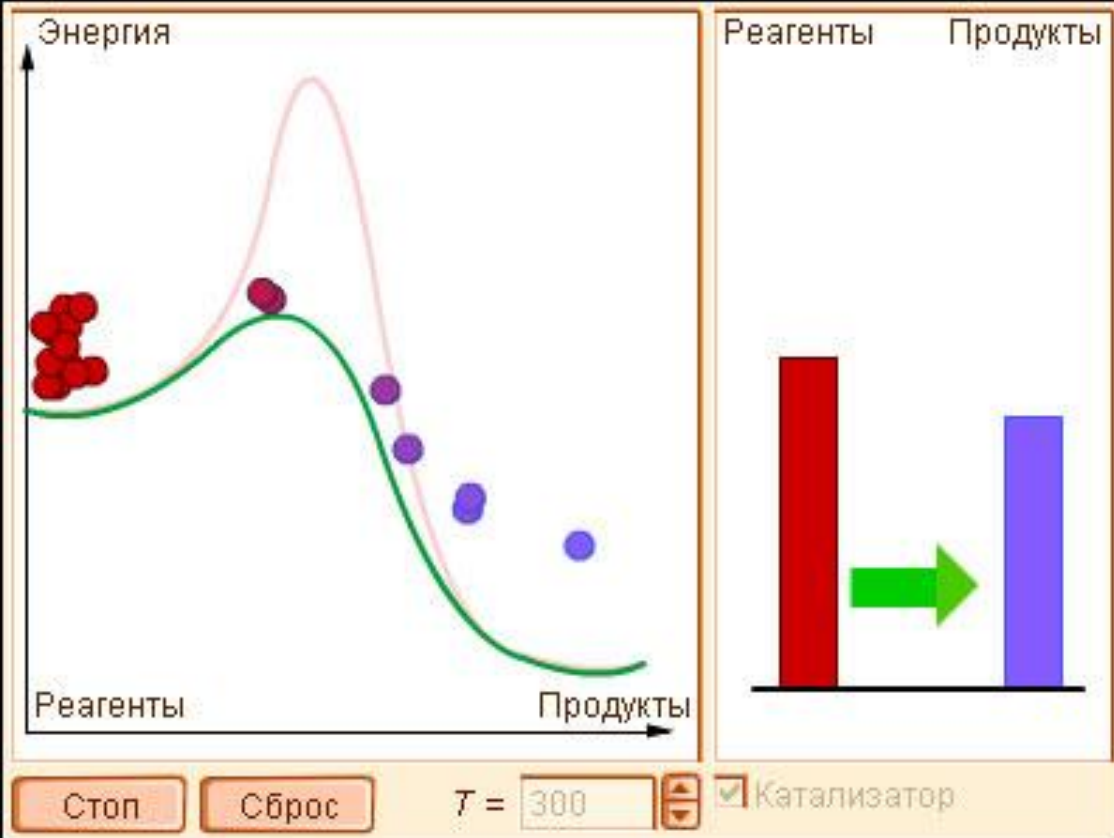


# Основное уравнение теории переходного состояния

При данной температуре константа скорости реакции зависит от константы химического равновесия образования переходного комплекса и от частоты распада переходных комплексов.

$$\underline{k_v} = \frac{kT}{h} \cdot K_{\text{х.п.}}^{\neq} \quad \text{или} \quad \underline{k_v} = P \cdot K_{\text{х.п.}}^{\neq}$$

$k_v$  - константа скорости;  $P$  - частота распада переходного комплекса;  $k$  - постоянная Больцмана;  $h$  - постоянная Планка;  $T$  - абсолютная температура



**Действие  
положительных  
катализаторов  
сводится к  
снижению энергии  
активации в системе  
реагирующих  
веществ.**

# КАТАЛИЗ

# Каталитические реакции

**Катализ** – процесс изменения скорости реакции при помощи катализаторов.

Реакции, проходящие с участием катализаторов называют **каталитическими**.

**Катализатор** это вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но само при этом не расходуется.

Катализ обладает специфичностью:



# *Ингибиторы и промоторы*

**Ингибиторами** называют вещества, которые замедляют скорость химической каталитической реакции (в том числе за счет уменьшения активности катализатора). Пример — тетраэтилсвинец, который уменьшает детонацию в двигателях внутреннего сгорания.

**Промоторами** называют вещества, повышающие скорость химической реакции (сами катализаторы и вещества, увеличивающие их активность).

# Теории катализа.

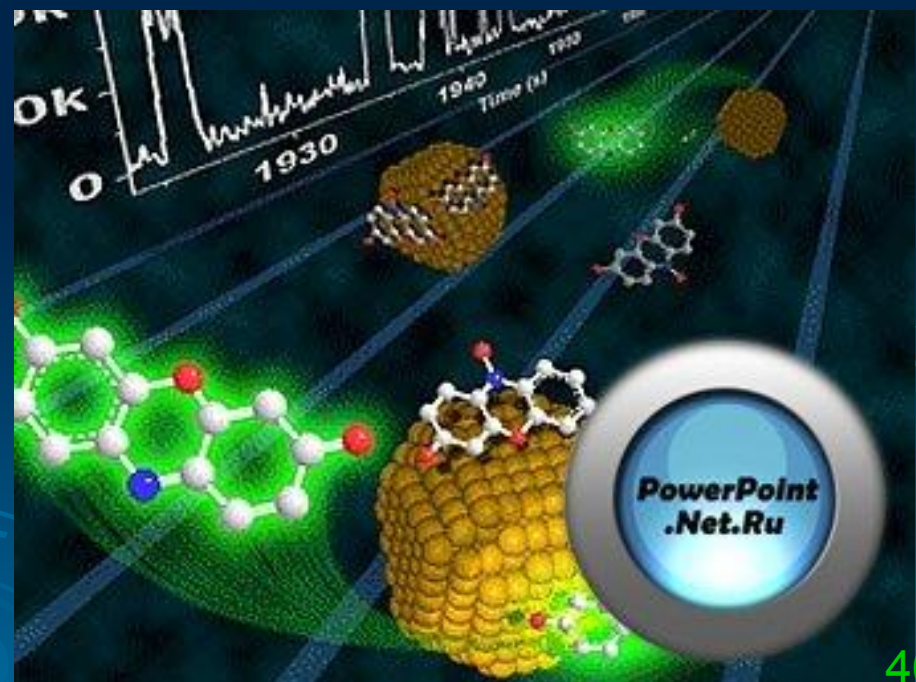
## Теория промежуточных соединений.

если медленную реакцию  $A + B = AB$  вести в присутствии катализатора  $K$ , то он вступает во взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение:  $A + K = AK$ . Реакция протекает быстро, т.е. энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение  $AK$  взаимодействует с другим исходным, при этом катализатор освобождается:  $AK + B = AB + K$ . Энергия активации этого процесса также мала, а поэтому реакция протекает с достаточной скоростью.

# Гомогенный катализ

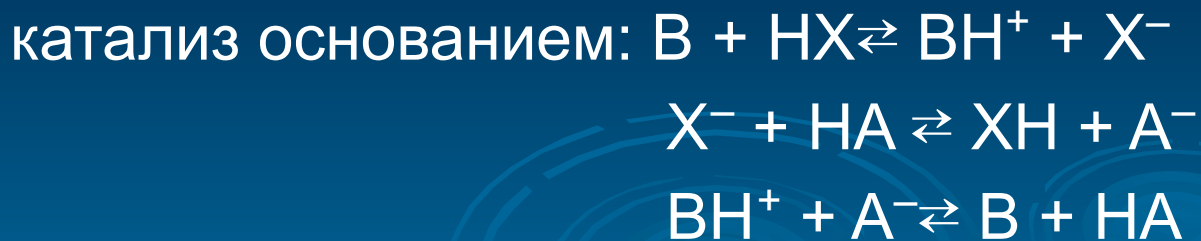
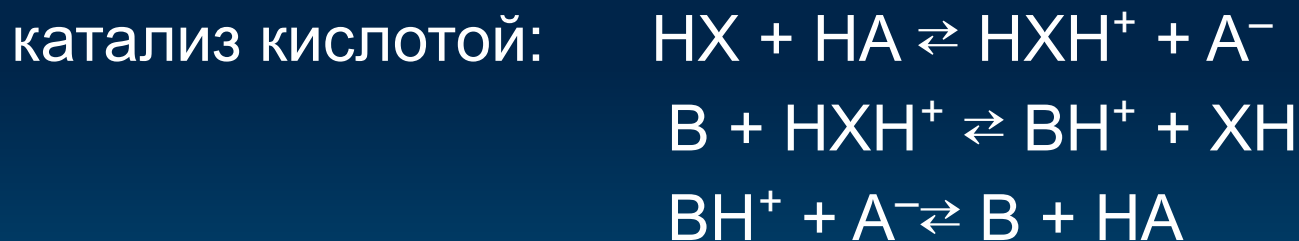
**Гомогенный катализ** - реакция и катализатор образуют одну фазу (газообразную или жидкую).

Пример: нитрозный способ получения  $\text{H}_2\text{SO}_4$



# Кислотный катализ

Кислотно-основной катализ обязательно включает стадию переноса протона от одной молекулы к другой. В реакционной системе должны быть доноры и акцепторы. Если кислоту обозначить  $HA$ , субстрат  $HX$ ,  $B$  и  $A^-$  основания,  $HXH^+$  и  $X^-$  – ионизированные формы субстрата,  $XH$  – продукты реакции, то катализ можно записать следующим образом:



# Ферменты.



Eduard Buchner,  
1860–1917



James Sumner,  
1887–1955



J. B. S. Haldane,  
1892–1964

**Ферменты** – белковые молекулы, способные ускорять протекание биохимических реакций. Кроме ферментов-белков существуют так называемые рибозимы – РНК, способные осуществлять катализ.



**Активный центр** – это участок фермента на котором происходит связывание и превращение молекулы субстрата.

E - фермент

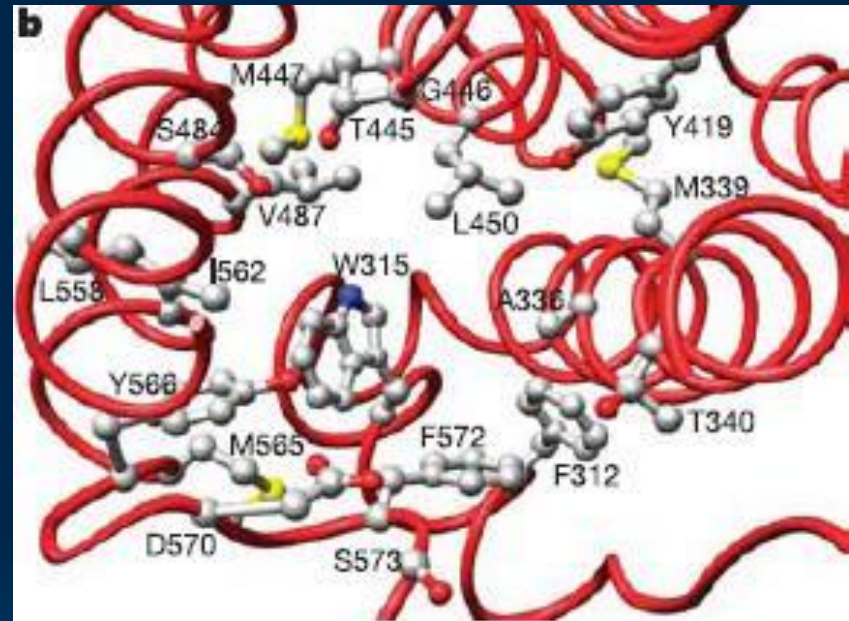
P - продукт

S – субстрат

I - ингибитор

[ES] – фермент-субстратный  
Комплекс

[EP] – фермент-продуктный  
комплекс



# Факторы, влияющие на активность фермента

Концентрация субстрата.

В 1913г. Михаэлис и Ментен предложили уравнение

$$v = v_{\max} [S] / K_m + [S]$$

$K_m$  - константа Михаэлиса.

Лимитирующим фактором протекания реакции, является образование фермент-субстратного комплекса.

$K_m$  = концентрации субстрата при которой скорость реакции равна  $1/2$  скорости максимальной.

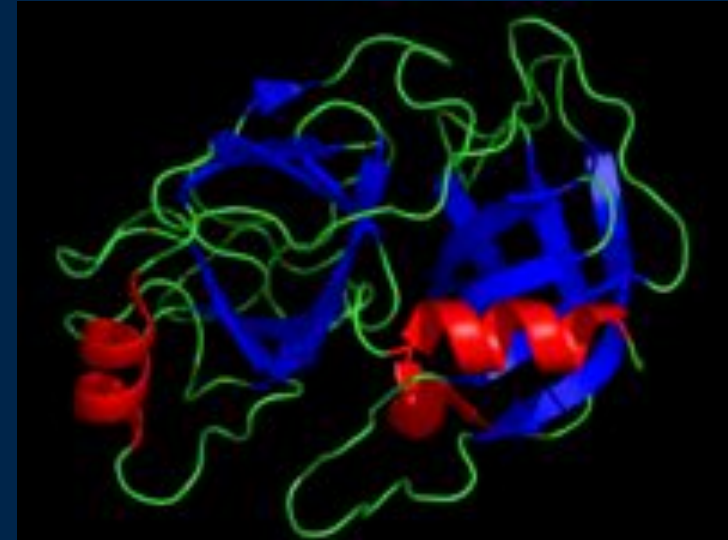
# Специфичность ферментов:

- высокоспецифичные;
- низкоспецифичные;
- **неспецифичные.**

Большинство ферментов высокоспецифичные, т.к. превращают 1 субстрат.

**Низкоспецифичные работают с группой СХОДНЫХ веществ.**

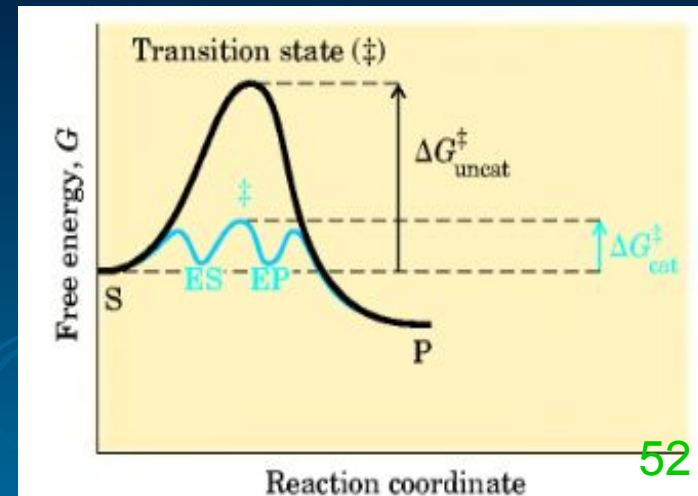
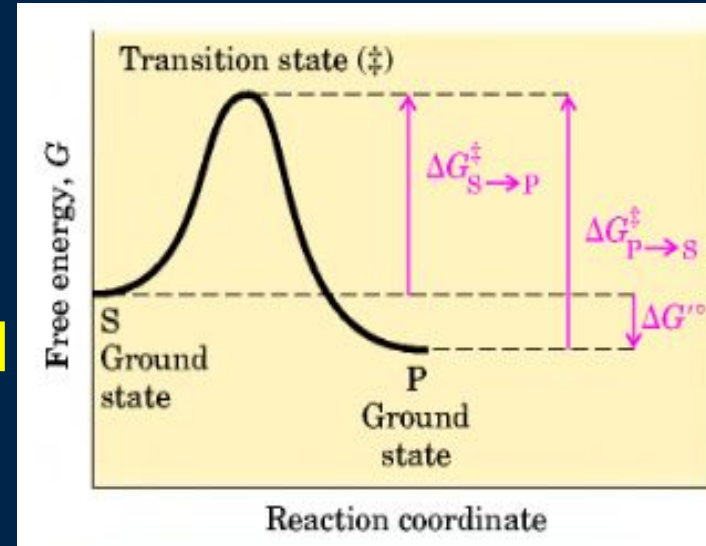
**Неспецифичные превращают вещества различных групп.**



трипсин

# Механизм действия ферментов

Классические катализаторы действуют за счет энергии активации. Катализаторы не меняют  $\Delta G$  они снижают энергию активации. Снижение энергии активации увеличивает количество молекул, способных преодолеть энергетический барьер.

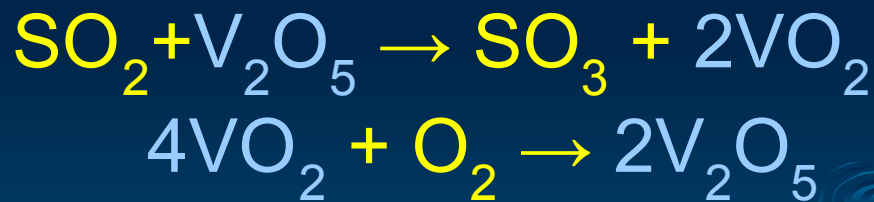
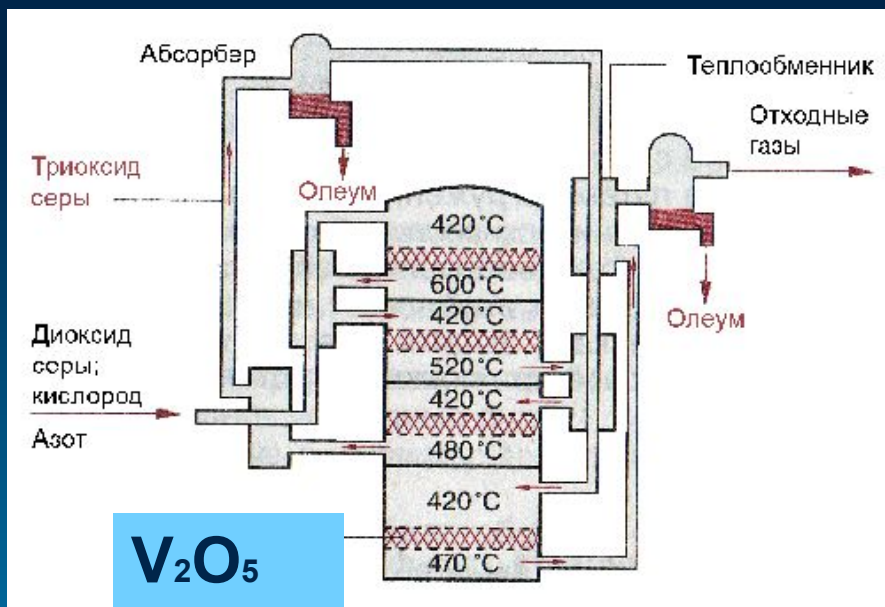


# Гетерогенный катализ

**Гетерогенный катализ** - реакция и катализатор образуют разные фазы. Пример: контактный способ получения  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Очень большое значение в этом случае имеет поверхность соприкосновения реакционной массы с катализатором (площадь контакта).

Контактный способ получения  $\text{H}_2\text{SO}_4$



# *Гетерогенный катализ*

## *Теория промежуточных*

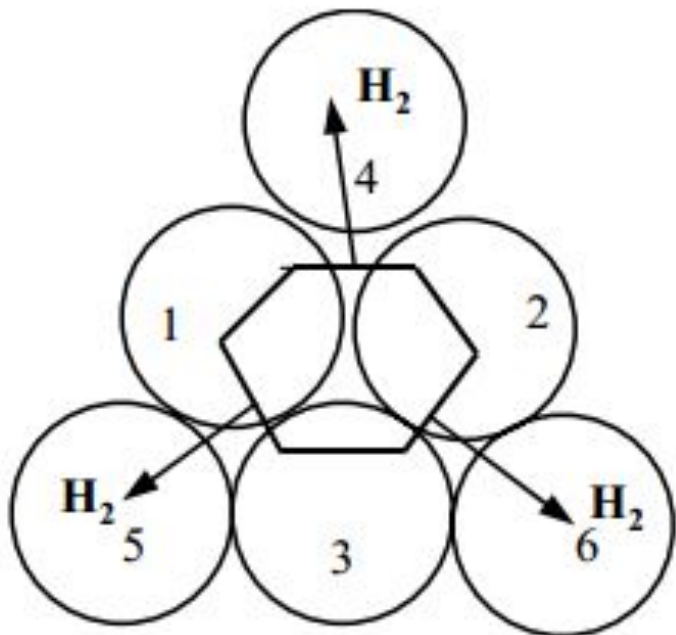
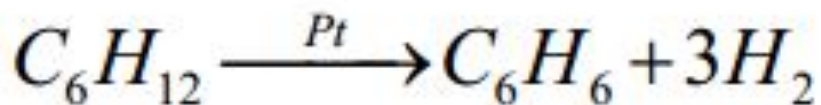
### *поверхностных соединений*

В основе объяснения механизма гетерогенного катализа лежит адсорбционная теория катализа. Согласно этой теории молекулы реагирующих веществ адсорбируются поверхностью катализатора, ее так называемыми активными центрами. В результате на поверхности катализатора создается повышенная концентрация этих веществ; это отчасти также приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является снижение энергии активации вследствие образования поверхностных промежуточных соединений.

# Гетерогенный катализ

## Мультиплетная теория А.А. Баландина

- а) Катализатор должен подходить для реакции геометрически;
- б) Катализатор должен подходить для реакции энергетически.



Атомы 1,2,3 «держат» молекулу циклогексана, в то время, как атомы 4,5,6 «оттягивают» на себя атомы водорода. В каталитическом процессе участвует мультиплет из шести атомов катализатора

# *Гетерогенный катализ*

## *Теория активных ансамблей*

### *Н.И. Кобозева*

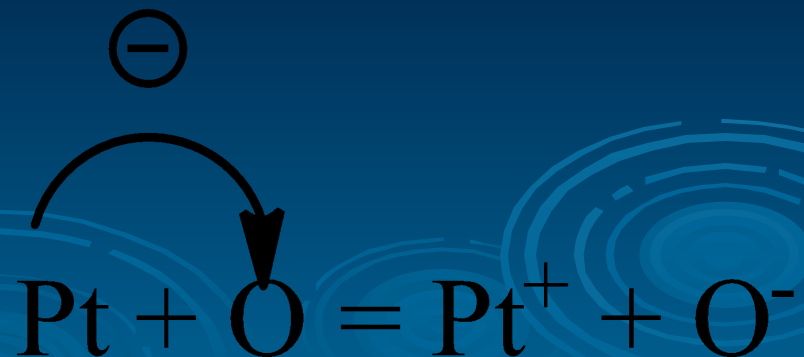
В соответствии с данной теорией активным центром является ассоциат атомов, называемый активным ансамблем. Атомы активного ансамбля могут мигрировать внутри определенной зоны поверхности катализатора – блока миграции



# Гетерогенный катализ

## Электронные теории катализа

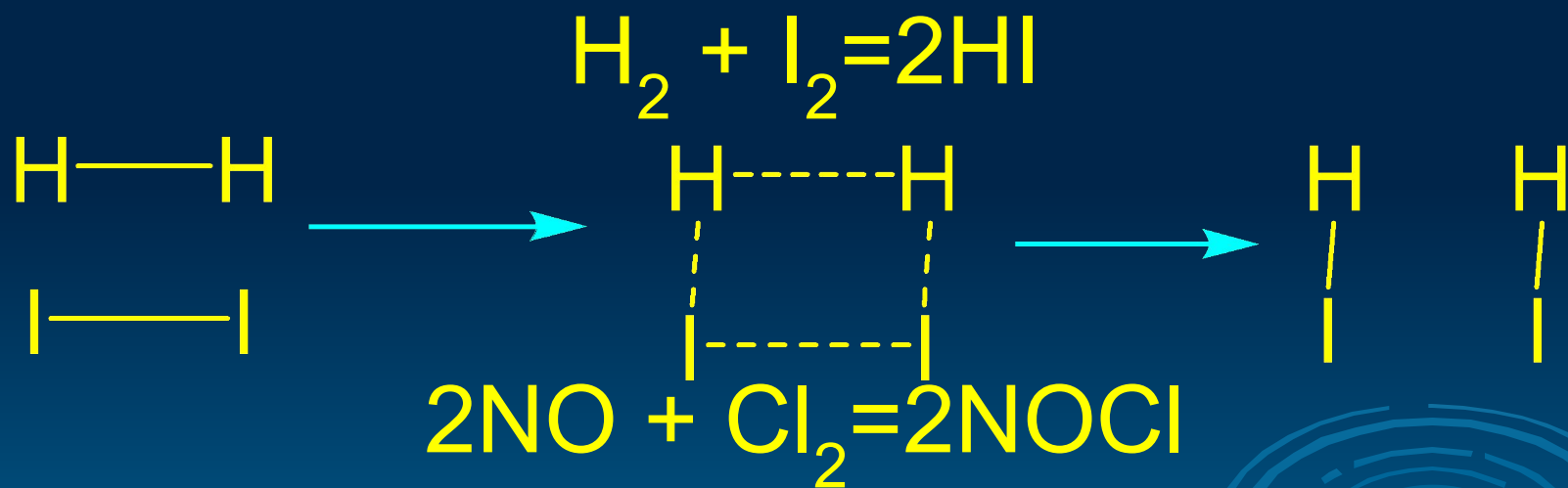
Катализатор содержит свободные или слабо связанные электроны, которые принимают участие в ОВР на поверхности раздела фаз. Мигрируя по поверхности заряженные ионы легко взаимодействуют.



# Механизмы химических реакций

В реакции могут принимать участие атомы, молекулы, радикалы или ионы. Различают: простые, ионные и радикальные реакции.

Простыми называются реакции, протекающие между молекулами:



Энергия активации составляет 150-450 кДж/моль.

# Механизмы химических реакций

Ионными являются реакции, идущие с участием ионов - заряженных частиц. Энергия активации составляет 0-80 кДж/моль.

Образование ионов может происходить при диссоциации веществ, а также под действием электроразряда, нагревания, излучения высокой энергии и т.д.

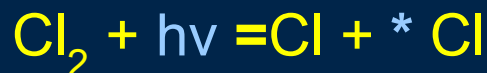
Радикальными называются реакции, идущие через промежуточное образование свободных радикалов, которые можно представить как осколки молекул

# Механизмы химических реакций

Цепные реакции. Радикальные реакции протекают по цепному механизму. Их особенность заключается в том, что один первичный акт активации приводит к превращению огромного числа молекул исходных веществ в радикалы. Например, реакция



протекает по радикально-цепному механизму при нагревании или освещении светом. За счет поглощения кванта света ( $h\nu$ ) молекула  $\text{Cl}_2$  диссоциирует на свободные радикалы - атомы хлора:



Атом-радикал  $*\text{Cl}$  затем реагирует с молекулой водорода, образуя молекулу  $\text{HCl}$  и атом радикал  $*\text{H}$ . Последний взаимодействует с молекулой  $\text{Cl}_2$ , образует  $\text{HCl}$  и атом-радикал  $*\text{Cl}$  и т.д.



На каждый поглощенный квант света образуется до 100 000 молекул  $\text{HCl}$

# Фотохимические реакции

Фотохимические реакции-это те реакции, которые происходят с поглощением световой энергии

Например, фотосинтез глюкозы:



У новорожденных детей накопление в крови билирубина, вызывает желтуху. Это ядовитое вещество выводится печенью, которая у детей несовершенная.

Билирубин разрушается на свету. Поэтому и метод лечения физиологической желтухи - облучение солнечным светом.