

## **ЗАНЯТИЕ №4** **«ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА»**

### **Вопросы к занятию:**

1. Основные понятия и предмет химической кинетики.
2. Скорость гомогенной реакции. Методы определения скорости реакции.
3. Зависимость скорости химических реакций от концентрации (закон действующих масс).
4. Молекулярность реакции. Кинетические уравнения для реакций нулевого, первого и второго порядка.
5. Зависимость скорости реакции от температуры по Вант-Гоффу.
6. Понятие об энергии активации. Уравнение Аррениуса. Расчет энергии активации.
7. Теория активных соударений и переходного комплекса.
8. Сложные химические реакции и их типы.
9. Катализ.

### **§1. Основные понятия и предмет химической кинетики.**

Учение о химических процессах состоит из двух частей: учения о состояниях – химическая термодинамика и учения переходах из одного состояния в другое – химическая кинетика.

Первая отвечает на вопросы о принципиальной возможности протекания данной химической реакции в данных условиях и о конечном равновесном состоянии системы. Вторая – химическая кинетика – посвящена реализации этой принципиальной возможности, т.е. собственно протеканию процесса.

Кинетика по способу реализации процесса делится на два раздела. В формальной кинетике сформулированы закономерности, позволяющие описывать химическую реакцию макроскопически на основе экспериментальных данных. Молекулярная кинетика изучает превращение на основе молекулярных данных о свойствах частиц.

На первой стадии изучения реакции надо прежде всего определять скорость протекания изучаемой реакции. Далее изучить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления.

Вещества, вступающие в процесс химического превращения, называются исходными веществами или реагентами.

Вещества, образующиеся в процессе химического превращения и не претерпевающие в ходе этого процесса дальнейших химических изменений, называются продуктами реакции.

Вещества, образующиеся в одних стадиях процесса химического превращения и расходуемые в других стадиях этого же процесса, называются промежуточными веществами, а реакции с участием промежуточных веществ называются промежуточными веществами.

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется гомогенной химической реакцией. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется гетерогенной химической реакцией.

В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов играют молекулы, химически адсорбированные на поверхности.

Если реакция идет в одну стадию, то ее называют простой. Сложные реакции – это многостадийные процессы. Стадиями, в более широком смысле, могут быть не только химические, но также процессы диффузии, передачи энергии при столкновении молекул и др.

Чаще реакции бывают сложными, и символизирующие их уравнения отражают лишь конечный итог химических превращений.

## §2. Скорость гомогенной реакции. Методы определения скорости реакции.

Скорость химической реакции определяется числом молекул, реагирующих в единицу времени в единице объема.

Так как это число эквивалентно изменению количества вещества (исходного или продукта), то можно записать:

$$W = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}$$

Однако, для реакции  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  убыль водорода превышает убыль азота втрое, поэтому точнее следует говорить не о скорости химического процесса вообще, а о скорости превращения какого либо компонента или о скорости по некоторому компоненту:

$$W = \pm \frac{\Delta n_i}{V \Delta \tau}$$

В химической кинетике широко используется графический метод изображения функциональных зависимостей. Кривая, отражающая изменение какого-либо вещества во времени в ходе химического превращения, называется кинетической кривой.

Рисунок 4.1

Кинетическая кривая для продуктов реакции

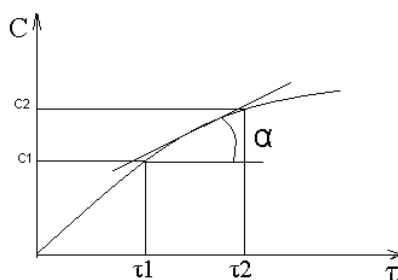
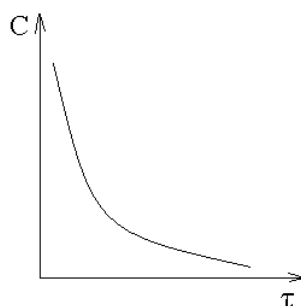


Рисунок 4.2

Кинетическая кривая для реагента



Получив кинетическую кривую для какого-либо компонента, можно легко определить скорость его накопления или расходования графическим дифференцированием кинетической кривой.

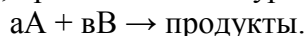
Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов: природы реагирующих веществ, их фазового состояния, текущих концентраций исходных и конечных веществ, температуры и др.

## §3. Зависимость скорости химических реакций от концентрации (закон действующих масс).

Количественно связь между скоростью реакции и концентрациями реагирующих веществ определяется законом действующих масс:

При постоянной температуре, давлении, реакционной среде скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам – молярным концентрациям реагирующих веществ, взятым в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Этот основной постулат химической кинетики вытекает из физически очевидного предположения о том, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются. Число столкновений зависит от концентрации молекул, поэтому и скорость химической реакции должна определяться теми же факторами. Применение этого принципа приводит к общему выражению для скорости реакции, протекающей по уравнению.



$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \text{ где}$$

$k$  – константа скорости, она зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Показатели степени  $a$  и  $b$  называют порядком реакции по веществу  $A$  и  $B$ .

Сумма порядков  $a+b$  называют общим порядком реакции. Это стехиометрический порядок. Кроме стехиометрического порядка имеет место кинетический порядок, который определяется только экспериментально. Поэтому для выше приведенной реакции следует записать:

$$W = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q;$$

Для большинства реакций кинетические порядки не совпадают со стехиометрическими.

Порядок реакции может быть любым числом: целым, дробным, положительным и отрицательным. Возможны реакции и нулевого порядка, когда скорость реакции не зависит от концентрации. Порядок реакции зависит от механизма реакции, поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (концентрация, температура), могут влиять на величину порядка реакции.

#### **§4. Молекулярность реакции. Кинетические уравнения для реакций нулевого, первого и второго порядка.**

Важной характеристикой реакции является ее молекулярность. Для простой реакции молекулярность – это число частиц, которые согласно установленному механизму ( $a$  не по написанному уравнению) участвуют в одном элементарном акте.

Реакции бывают:

- мономолекулярными  $J_2 \rightarrow J + J$
- бимолекулярными  $CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr$
- тримолекулярными  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Участие в элементарном акте более трех частиц крайне маловероятно. Кинетический порядок элементарной реакции равен ее молекулярности. Поэтому предоставленные в качестве примера реакции соответственно будут реакциями первого, второго и третьего порядка. Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, нет смысла говорить о молекулярности в целом, т. к. это понятие применимо только к отдельным стадиям.

#### **Кинетические уравнения реакций**

Рассмотрим кинетические закономерности необратимых реакций. Реакция характеризуется кинетическим уравнением, которое позволяет рассчитать константу скорости в любой момент времени от ее начала и период полупревращения.

#### **Реакции нулевого порядка.**

Реакций нулевого порядка очень мало, большая их часть является гетерогенными реакциями. Нулевой порядок реакции указывает на независимость скорости реакции от концентрации реагентов.

Такая закономерность возможна когда:

- концентрация реагента поддерживается постоянной (насыщенный раствор).
- когда реакция протекает не совсем обычным путем (фотохимические, каталитические).

Для реакции  $A \rightarrow \text{продукты}$  выражение скорости как функции концентрации имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_0$$

Разделив переменные получим,

$$-dC_A = k_0 d\tau$$

Запишем интеграл, взяв пределы концентрации в интервале времени (0 и  $\tau$ ):

$$-\int_{C_0}^C dC = k_0 \int_0^{\tau} d\tau$$

Проинтегрировав, получим:

$$C^0 - C = k_0 \tau; \quad k_0 = \frac{1}{\tau} (C^0 - C),$$

Где  $k_0$  – константа скорости реакции нулевого порядка, моль/(л·с)

Важной количественной характеристикой протекания реакций во времени является время полупревращения  $\tau_{1/2}$  реагента.

Эта величина определяется промежутком времени, в течение которого начальная концентрация  $C_0$  уменьшается в ходе реакции в два раза.

Если уравнение кинетики реакции известно, время полупревращения нетрудно выразить через константу скорости. В результате из уравнения кинетики реакции нулевого порядка получают:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0}$$

### Реакции первого порядка

В реакции первого порядка скорость пропорциональна концентрации одного реагента. Для такой реакции, как  $A \rightarrow \text{продукты}$  выражение скорости как функции концентрации имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A$$

Далее схема рассуждений аналогична предыдущей: разделим переменные, запишем интеграл, проинтегрируем и получим выражение для константы скорости реакции первого порядка,  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{C} &= k_1 d\tau; & -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} &= k_1 \int_0^{\tau} d\tau \\ \ln \frac{C_0}{C} &= k_1 \tau; & k_1 &= \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \end{aligned}$$

Период полупревращения не зависит от начальной концентрации и равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

### §5. Зависимость скорости реакции от температуры по Вант-Гоффу.

Наглядные представления о зависимости скорости химической реакции от температуры дает правило Вант-Гоффа, согласно которому при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза. Это правило первоначально было установлено для реакций, протекающих в растворах при невысоких температурах, и связано с понятием температурного коэффициента скорости реакции  $\gamma$ , определяемого соотношением:

$$v_2 = v_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

где  $v_2$  и  $v_1$  - скорости реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ,  $\gamma$  - коэффициент, значение которого для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической. Для многих реакций  $\gamma$  лежит в пределах 2 – 4.

При концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л скорость реакции численно равна константе скорости  $k$ . Правило Вант – Гоффа запишется так:

$$k_2 = k_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10}.$$

Уравнение показывает, что константа скорости зависит от температуры так же, как и скорость процесса.

### §6. Понятие об энергии активации.

#### Уравнение Аррениуса. Расчет энергии активации.

В 1889 г. шведский ученый Сванте Аррениус на основании экспериментов вывел уравнение, которое названо его именем

$$k = A e^{-E_a/(RT)},$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $e$  – основание натурального логарифма;  $E_a$  – постоянная, называемая энергией активации, определяемая природой реакции. Значения  $E_a$  для химических реакций лежат в пределах 40 – 400 кДж/моль.

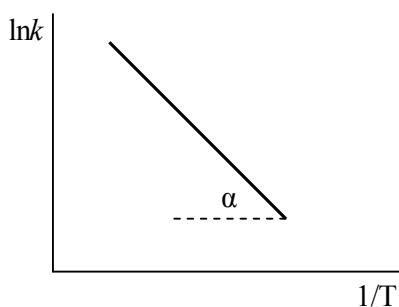
После логарифмирования уравнение имеет вид:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A$$

Если представить графическую зависимость  $\ln k = f(1/T)$ , то она имеет вид (рисунок 4.3).

Рисунок 4.3

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры



Здесь  $\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R$  и  $E_a = -R \operatorname{tg} \alpha$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен  $\ln A$ .

Итак, константа скорости реакции (и скорость) возрастает с увеличением температуры по экспоненциальному закону. В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости реакции уменьшается с ростом энергии активации. Уравнение Аррениуса позволяет рассчитывать константы скорости (и скорости) при различных температурах.

Для объяснения физического смысла величины  $E_a$  Аррениус предположил, что в реакцию способны вступать не все частицы, а лишь те из них, которые находятся в активированном состоянии.

Молекулы в активированном состоянии возбуждении за счет избытка энергии и не устойчивы, а в нормальном – стабильны. Между нормальными и активированными молекулами существует равновесие. Доля частиц в возбужденном состоянии относительно мала. Число же частиц в нормальном состоянии практически равно общему числу частиц. Поскольку процесс активации эндотермический, то константа равновесия для этого процесса растет с увеличением температуры. Поэтому возрастает концентрация частиц в активированном состоянии и скорость реакции. Энергию  $E_a$  можно определить как тепловой эффект процесса активации.

Энергия активации – это та энергия, которую должны накопить нормальные молекулы, чтобы иметь возможность прореагировать.

### Методы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя $A$ .

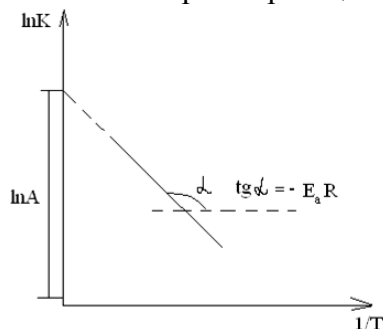
Для расчета энергии активации  $E_a$  по экспериментальным данным используют уравнение Аррениуса в логарифмическом виде:

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

Следовательно,  $\ln K$  линейно зависит от обратной абсолютной температуры (рисунок 4.4).

Рисунок 4.4

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры



Значение  $E_a$  находят по тангенсу угла наклона:  $E_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$

Предэкспоненциальный множитель ( $A$ ) определяется отрезком, отсекаемым продолжением прямой на оси ординат при  $1/T=0$ .

Энергию активации можно определить путем измерения скорости реакции при двух различных температурах:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{и} \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

Деля ряд преобразований, получаем:

$$A_a = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

## §7. Теория активных соударений и переходного комплекса.

В основе современной химической кинетики лежат две теории: теория активных соударений и теория переходного комплекса.

#### *Теория активных соударений*

Теория активных соударений была сформулирована С. Аррениусом в 1889 году. В основе этой теории лежит представление о том, что для протекания химической реакции необходимо соударение между молекулами исходных веществ, а число соударений определяется интенсивностью теплового движения молекул, т.е. зависит от температуры. Но не каждое соударение молекул приводит к химическому превращению: к нему приводит лишь активное соударение.

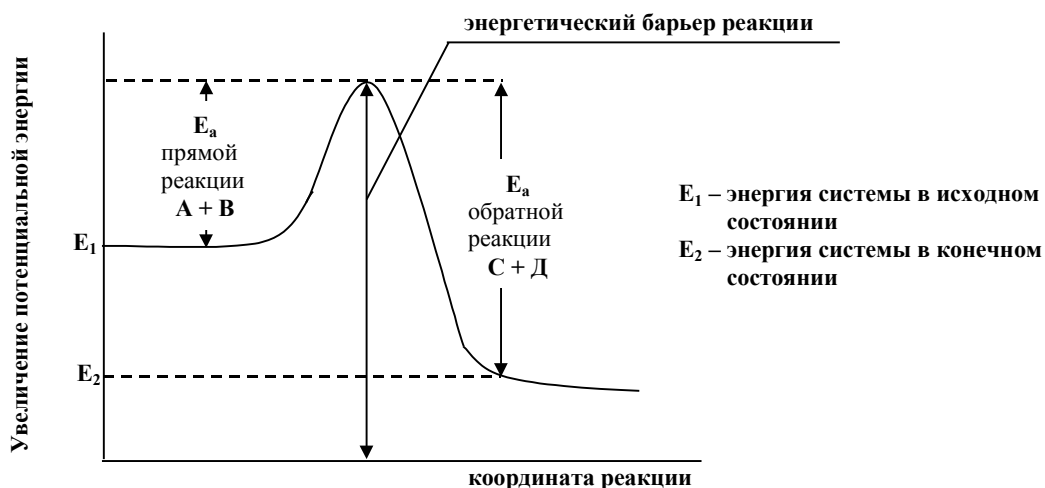
*Активные соударения* – это соударения, которые происходят, например, между молекулами А и В с большим запасом энергии. Тот минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы исходных веществ для того, чтобы их соударение было активным, называется энергетическим барьером реакции. Наглядное представление об энергетическом барьере реакции дает графическое изображение энергетики химической реакции (рисунок 4.5). Диаграмму, сходную с изображенной на рисунке 4.5, можно построить для любой реакции, если известны ее общий энергетический эффект и энергия активации.

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 ощутимо влияет на значение константы скорости реакции и ее зависимости от температуры: чем больше  $E_a$ , тем меньше константа скорости и тем значительнее влияет на нее изменение температуры.

Рисунок 4.5

Энергетическая диаграмма реакции  $A + B = C + D$



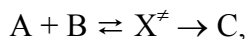
Теория активных соударений позволяет, зная энергию активации, рассчитать общее число эффективных соударений, а отсюда – скорость реакции. Но эта теория не объясняет механизм самого соударения, что является ее недостатком.

#### *Теория 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 двадцатого века.

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:  $A + B = C$ , 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.

Что же собой представляет переходный комплекс? Сразу же после столкновения активных молекул  $A$  и  $B$  начинается перераспределение химических связей и образование переходного комплекса. Переходный комплекс – это такое состояние взаимодействующих молекул, когда старые связи еще не разорвались, а новые еще не образовались, но перераспределение связей уже началось. Переходный комплекс – это когда молекулы  $A$  и  $B$  утратили свою индивидуальность и мы имеем сочетание атомов, промежуточное между  $A$ ,  $B$  и  $C$ . 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.

Следует отметить, что формирование переходного комплекса требует затраты энергии. Энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние переходного комплекса, называется энергией активации. Так как исходные молекулы еще не распались, а уже начали формироваться связи, характерные для молекул продуктов реакции, то, естественно, энергия перехода в активированное состояние ( $E_a$ ) меньше энергии разрыва связей в молекулах исходных веществ:  $E_a < E$  диссоциации. Таким образом, образование переходного комплекса – процесс энергетически более выгодный, чем полный распад вступающих в реакцию молекул. Превращение активированного комплекса в продукты реакции всегда является процессом экзотермическим.

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

$$K_{x.p.}^{\ddagger} = \frac{[X^{\ddagger}]}{[A] \cdot [B]}$$

Из этого выражения концентрация переходного комплекса равна:

$$X^{\ddagger} = K_{x.p.}^{\ddagger} \cdot [A] \cdot [B]$$

В отличие от теории активных соударений теория переходного состояния сопоставляет различные возможные комплексы, выявляет большую или меньшую их достижимость и определяет в результате энергетически наиболее выгодный путь реакции.

Таким образом, в основе химической кинетики лежат две теории, которые взаимно дополняют друг друга. Если теория переходного состояния применяется для вычисления абсолютных скоростей электродных процессов, процессов диффузии и т.д., то теория активных соударений хорошо описывает, как правило, реакции в газовой фазе.

## §8. Сложные химические реакции и их типы.

Если реакция сложная, то для изучения зависимости ее скорости от концентрации реагентов необходимо знать кинетический механизм, т.е. элементарные стадии через которые осуществляется изучаемое превращение.

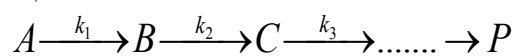
По кинетическому механизму все сложные реакции подразделяются на следующие типы:

1. последовательные;
2. параллельные;
3. обратимые;
4. сопряженные;
5. фотохимические;
6. цепные;

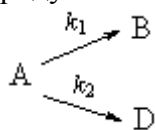


7. гетерогенные;

Последовательными называются сложные реакции, в которых продукт первой стадии вступает в реакцию второй стадии, продукт второй стадии вступает в третью и т. д. пока не образуется продукт реакции.

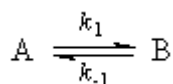


Параллельные реакции. Реакции называются таковыми, если в каждой из них принимает участие одно и то же исходное вещество, которое одновременно по различным направлениям превращается в разные продукты.



Возможность таких реакций определяется термодинамической вероятностью ( $\Delta G < 0$ ), но относительные количества продуктов реакции определяются всецело соотношением скоростей, а не соотношением их термодинамической устойчивости. При значительном различии скоростей параллельных реакций главной называют ту, которая имеет большую скорость. При небольшом различии в скоростях реакций главной считают ту, которая приводит к образованию нужных продуктов.

Обратимые (двусторонние) реакции. Понятие обратимая реакция следует отличать от термодинамического понятия обратимый процесс, который характеризуется бесконечно малым различием скоростей прямого и обратного процессов и, следовательно, бесконечно малой скоростью результирующего процесса.



Двухсторонняя химическая реакция обратима в термодинамическом смысле только в непосредственной близости к состоянию химического равновесия. В состоянии же, далеком от равновесия, когда скорости прямого и обратного процессов существенно различны и суммарная скорость реакции значительно отличается от нуля, она термодинамически не обратима. Поэтому область применения понятия двухсторонняя реакция шире, чем термодинамическое понятие обратимая реакция.

Сопряженные реакции. Так называются две реакции, одна из которых будучи самопроизвольной, вызывает протекание в этой же системе второй химической реакции, неосуществимой в отсутствие первой. Явление, лежащее в основе сопряженных реакций, называется химической индукцией. Особенностью сопряженных реакций является то, что обе реакции должны быть сложными, т.к. элементарная реакция не может быть индуцирована другой реакцией, и протекают они через общие активные промежуточные вещества.

Фотохимические реакции. Это особый класс сложных реакций, идущих под воздействием света. Все фотохимические процессы подчиняются закону Гроттуса: Химическое превращение вещества может быть вызвано только тем светом, который этим веществом поглощается.

Количественно фотохимический процесс выражается уравнением:

$$m = k \cdot W \cdot \tau$$

где  $m$  – масса прореагировавшего вещества;

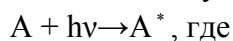
$W$  – мощность света;

$\tau$  – время;

$k$  – коэффициент пропорциональности, который соответствует массе вещества, приходящейся на единицу поглощенной световой энергии.

Это уравнение справедливо только для первичных фотохимических реакций. Рассмотрим механизм фотохимической реакции:

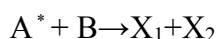
1-я стадия – образование фотовозбужденных молекул



$\text{A}$  – молекула в исходном состоянии;

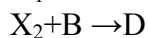
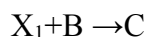
$\text{A}^*$  – молекула реагента, поглотившая квант света с энергией  $E_0 = h\nu$ .

Возбужденные молекулы распадаются или вступают в реакции с другими реагентами, образуя радикалы или ионы  $X_1$  и  $X_2$ :



Эта реакция называется первичной.

Активные частицы (ионы или радикалы) вступают во вторичные реакции, в которых образуются конечные продукты:



Между количеством лучистой энергии, поглощенной частицами вещества и количеством, фотохимически прореагировавших частиц, существует соотношение, выражающее закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна:

**Число частиц, подвергшихся первичному фотохимическому превращению равно числу поглощенных ими квантов света.**

Для суждения о том, применим ли к данной фотохимической реакции закон эквивалентности Эйнштейна, пользуются понятием о квантовом выходе реакции:

**Квантовым выходом  $\gamma$**  называется отношение числа  $N$  частиц, претерпевших химическое превращение, к числу поглощенных квантов:

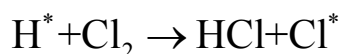
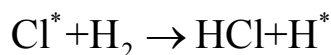
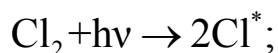
$$\gamma = \frac{N}{Q/h\nu}$$

$Q$  – энергия поглощенного излучения.

Квантовый выход не для всех фотохимических реакций равен единице. Он может быть больше или меньше единицы.

К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез, зрительный процесс, образование загара кожи.

**Цепные реакции.** При образовании хлороводорода квантовый выход очень велик и составляет  $10^5$ , в связи с этим М.Боденштейн предложил цепной механизм подобных реакций, при котором фотохимическая реакция только начинает цепь и в дальнейшем не играет никакой роли. Например,

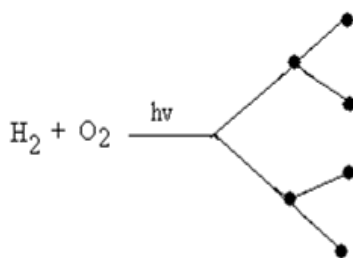


и т.д.

*Первая стадия* - зарождение цепи реакций - происходит не только под влиянием света, но и под действием радиоактивного излучения, введение свободных атомов.

*Вторая стадия* – рост цепи – может носить простой и разветвленный характер. Взаимодействие  $H_2$  и  $Cl_2$  является примером простой цепной реакции.

В реакциях с разветвленной цепью на каждый исчезающий активный центр, возникает несколько новых. Схематично это можно представить следующим образом:



Многие реакции, протекающие в организме под действием ферментов, носят цепной характер.

*Третья стадия* представляет собой процесс гибели активных частиц.

**Причины обрыва цепи:**

1. добавление инертного газа;

2. взаимодействие активных частиц со стенками сосудов;
3. образование неустойчивых соединений типа  $\text{HO}_2$ , соответствующего тетраокисям металлов  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ;

Отличительные черты цепных реакций:

1. большой квантовый выход;
2. высокая чувствительность к примесям;
3. зависимость скорости от формы и размеров реакционных сосудов;

## §9. Катализ.

*Катализаторами* называются вещества, изменяющие скорость химических реакций, но состав и количество которых в конце реакции остается неизменным. Изменение скорости химических реакций в присутствии катализаторов называется катализом, а сами реакции, протекающие в присутствии катализаторов, называются каталитическими.

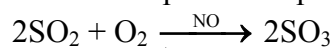
Катализаторы оказывают различное влияние на скорость химических реакций: одни ускоряют – *положительные катализаторы*, другие замедляют – *отрицательные катализаторы*. Катализатором может служить один из продуктов реакции и это явление называется *автокатализом*. Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе, то катализ называется *гомогенным*, если в разных фазах – *гетерогенным* катализом.

Катализатор не влияет на истинное равновесие, т.е. не меняет константу равновесия и равновесные концентрации. Он в равной степени ускоряет и прямую и обратную реакции и лишь изменяет время достижения равновесия. Посторонние вещества оказывают различное влияние на катализатор: одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора; третьи его ослабляют или прекращают. Ускорители каталитических процессов называют *промоторами* или активаторами. Вещества, снижающие скорость реакции, называются *ингибиторами*.

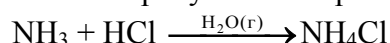
### Теории катализа

Действие положительных катализаторов сводится к снижению энергии активации в системе реагирующих веществ. Каталитические реакции протекают с повышенной скоростью именно потому, что они требуют меньших энергий активации.

Существует ряд теорий, объясняющих механизм действия катализаторов. Для понимания механизма гомогенного катализа предложена теория промежуточных соединений. Сущность этой теории заключается в том, что если медленно протекающую реакцию  $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$  вести в присутствии катализатора  $\text{K}$ , то катализатор вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение:  $\text{A} + \text{K} = \text{AK}$ . Реакция протекает быстро, т.е. энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение  $\text{AK}$  взаимодействует с другим исходным веществом, при этом катализатор освобождается:  $\text{AK} + \text{B} = \text{AB} + \text{K}$ . Энергия активации этого процесса также мала, а поэтому реакция протекает с достаточной скоростью. Именно с помощью этой теории объясняется образование серного ангидрида в присутствии катализатора  $\text{NO}$  по реакции:



или образование хлористого аммония в присутствии паров воды:

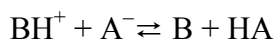
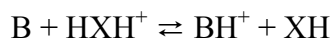
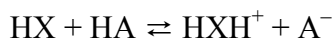


Некоторые реакции могут катализироваться кислотами и основаниями. Согласно протонной теории кислот и оснований кислота – это соединение, способное отщеплять протон, основание – вещество, способное присоединять протон. В ходе катализа происходит перераспределение электронов в молекуле субстрата, возникают промежуточные соединения с повышенной активностью (карбониевые ионы,

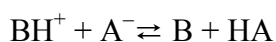
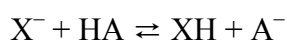
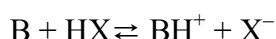
карбоанионы, полярные комплексы). При этом снижается энергия активации и ускоряется реакция.

Кисотно-основной катализ обязательно включает стадию переноса протона от одной молекулы к другой. В реакционной системе должны быть доноры и акцепторы. Если кислоту обозначить НА, субстрат НХ, В и А<sup>-</sup> основания, НХН<sup>+</sup> и Х<sup>-</sup> – ионизированные формы субстрата, ХН – продукты реакции, то катализ можно записать следующим образом:

-катализ кислотой:



-катализ основанием:



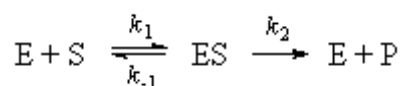
Гомогенных каталитических реакций в растворах, ускоряемых ионами гидроксида и водорода, довольно много. К реакциям этого типа относятся реакции этерификации, инверсия сахаров, омыление сложных эфиров и др.

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.

### Ферменты как биологические катализаторы

Химические процессы в живых организмах осуществляются при помощи биологических катализаторов – *ферментов*. Все известные в настоящее время ферменты являются белками, многие из которых содержат ионы металлов.

Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента (Е) с реагирующим веществом (*субстратом*, S) и разрушение этого комплекса с образованием продуктов реакции (Р):



Основным уравнением ферментативной кинетики является уравнение Михаэлиса—Ментена, описывает зависимость скорости реакции, катализируемой ферментом, от концентрации субстрата и фермента. Уравнение имеет вид:

$$v = \frac{V_m S}{S + K_M},$$

где

$V_m$ — максимальная скорость реакции, равная  $k_{cat}E_0$ ;

$K_M$ — константа Михаэлиса, равная концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину от максимальной;

$S$ — концентрация субстрата.

По своей эффективности ферменты в миллионы и миллиарды раз превосходят эффективность химических катализаторов. Такие ускорения реакции связаны с тем, что ферменты резко снижают энергетические барьеры на реакционном пути. Например, энергия активации для реакции распада пероксида водорода под действием иона железа

(II) и молекулы каталазы равны соответственно 42 и 7,1 кДж/моль, для гидролиза мочевины кислотой и уреазой – соответственно 103 и 28 кДж/моль.

Ферменты отличаются высокая специфичность и направленность действия. Так, амилаза, содержащаяся в слюне, легко и быстро расщепляет крахмал, молекула которого состоит из огромного числа одинаковых глюкозных звеньев. Но она не катализирует процесс распада сахарозы.

Каталитическое действие ферментов происходит в сравнительно «мягких» условиях (при температуре 37 – 40<sup>0</sup>С, невысоком давлении и определенном значении pH), т.е. каждый фермент проводит определенную химическую реакцию без поисков «оптимальных технологических решений».

Вследствие изменений активности ферментов возникают болезни. Например, в результате снижения активности фермента тирозиназы, катализирующей реакцию превращения тирозина пигментных клеток в меланин, возникает болезнь альбинизм.