

Но реакция идет на поверхности твердого тела (углерода), поэтому количество частиц углерода изменяется не сильно по сравнению с общим количеством данного вещества. Таким образом, концентрация твердого углерода мало влияет на скорость реакции. Изменением концентрации твердого тела можно пренебречь и считать её постоянной величиной, поэтому концентрацию твердой фазы можно внести в константу скорости k . Тогда скорость горения твердого углерода определяется концентрацией газообразного кислорода, и уравнение закона действия масс запишется так:

$$v = k' C_{O_2} \quad (3.14)$$

где $k' = k \cdot C_C = \text{const.}$

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Скорости различных реакций зависят от изменения температуры по-разному. При повышении температуры скорость большинства химических реакций увеличивается, так как увеличивается энергия всех форм движения частиц (поступательная, колебательная, вращательная) и увеличивается число активных частиц. Увеличение скорости с возрастанием температуры весьма значительно. Так, например, скорость реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ при 300° неизмеримо мала, а при 700° реакция протекает уже мгновенно, в форме взрыва. Общий характер зависимости скорости химической реакции от температуры приведен на рис. 3.4. Такой тип температурной зависимости скорости реакции называется нормальным. Он характерен практически для всех простых реакций.

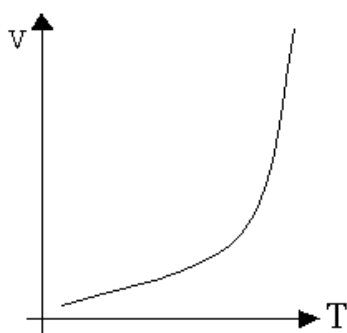


Рис. 3.4. Зависимость скорости химической реакции от температуры

Однако необходимо заметить, что некоторые реакции замедляются с возрастанием температуры, как это, например, наблюдается в случае ферментативных реакций при высоких температурах. При повышении температуры фермент уменьшает свою каталитическую активность,

поэтому скорость реакции тоже уменьшается. Такой тип температурной зависимости скорости реакции называется аномальным.

Иногда зависимость скорости реакции от температуры выражают с помощью приближенного эмпирического правила Вант-Гоффа (1884 г.). **При повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается примерно в 2÷4 раза**

$$\frac{V_{t+10}}{V_t} = \gamma \quad \text{или} \quad \frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma, \quad (3.15)$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции (или температурный коэффициент Вант-Гоффа).

Он показывает во сколько раз возрастает скорость (или константа скорости) данной реакции при повышении температуры системы на 10°.

Значение γ для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4.

Если температура системы повысилась не на 10°, а изменилась с t_1 до t_2 , то уравнения (3.15) в общем виде будут в такой форме:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^n \quad \text{или} \quad \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^n, \quad (3.16)$$

где $n = \frac{t_2 - t_1}{10}$.

Но правило Вант-Гоффа приближенное. Более точную зависимость скорости и константы скорости реакции от температуры выражает уравнение Аррениуса, установленное в 1889 году.

$$\ln k = \frac{a}{T} + b \quad - \text{ эмпирическое уравнение Аррениуса (Швеция) для константы скорости реакции} \quad (3.17),$$

где a и b – постоянные, характерные для данной реакции.

Уравнению Аррениуса часто придают другой вид. Вводя обозначения

$$a = -\frac{E_a}{R} \quad \text{и} \quad b = \ln A, \text{ после потенцирования получаем:}$$

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (3.18)$$

где k – константа скорости реакции;

A – предэкспоненциальный множитель или предэкспонента, почти не зависящий от температуры;

R – универсальная газовая постоянная;

E_a – энергия активации реакции;

T – температура в °К.

Отметим, что E_a и A – постоянные величины для данной реакции. На практике часто уравнение Аррениуса записывают в виде:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (3.19),$$

где k_2 и k_1 – константы скорости реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно.

Зная k_1 при T_1 и k_2 при T_2 , по уравнению (3.19) можно рассчитать энергию активации. Зная энергию активации и k_1 и T_1 , можно определить константу скорости реакции (k_2) при любой температуре (T_2) реакции.

Из уравнения (3.18) видно, что, чем больше энергия активации, тем меньше k при данной температуре. Кроме того, при данной энергии активации E наблюдается прямая зависимость между k и T .

Уравнение Аррениуса для скорости реакции записывается в несколько измененной форме:

$$V = A_c \cdot \ell^{-E_a/RT}, \quad (3.20)$$

где A_c – тоже называется предэкспонента, но в отличие от предэкспоненты A в уравнении Аррениуса для константы скорости A_c зависит от концентрации реагирующих веществ.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ

Любая химическая реакция начинается со столкновения частиц. От частоты столкновения зависит скорость реакции. Если бы каждое столкновение частиц оканчивалось актом взаимодействия, то все реакции протекали бы мгновенно, то есть со скоростью взрыва. Однако далеко не каждое столкновение частиц приводит к их химическому взаимодействию.

В 1889 г. Аррениус выдвинул теорию активных (эффективных) соударений. Чтобы произошла реакция, то есть чтобы образовались новые частицы, необходимо сначала **ослабить, или разорвать** связи между атомами в исходных веществах, на что надо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, то столкновение будет неэффективным и не приведет к химическому взаимодействию.

Эффективными оказываются лишь столкновения между такими частицами, которые в момент столкновения обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средней (для данной температуры) энергией всех частиц. Эта избыточная энергия называется энергией активации.

Энергия активации – это **избыточное** количество энергии по сравнению со средним запасом энергии, которым должны обладать частицы, чтобы в момент столкновения они могли вступить в химическое взаимодействие.

Реакционноспособные частицы, обладающие избытком энергии равным или большим энергии активации, называются **активными**. Только активные частицы, обладающие в момент столкновения необходимым

избытком энергии (в нужной форме), могут вступать в химическое взаимодействие. Доля активных частиц от их общего числа большей частью ничтожно мала. Скорость реакции как раз и зависит от числа активных столкновений, которые приводят к перестройке электронных структур частиц и возникновению новых химических связей, то есть новых частиц.

Необходимо отметить, что никакой **особой** формы энергии, отвечающей энергии активации, в частицах нет. Энергия активации представляет собой усредненную избыточную энергию активных молекул, вступающих в реакцию, по сравнению со средней энергией всех исходных частиц. Энергия активации необходима для преодоления энергетического барьера отталкивания между электронными оболочками реагирующих частиц, а также отталкивания одноименно заряженных ядер друг от друга.

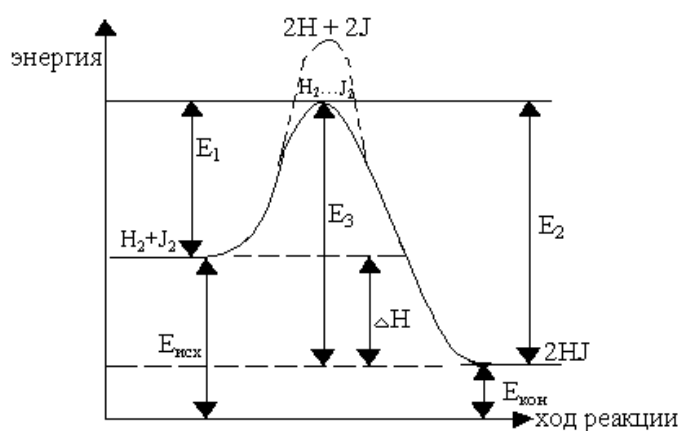


Рис. 3.5. Энергетическая схема реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$.

По оси ординат отложена потенциальная энергия системы, по оси абсцисс – ход реакции или путь реакции:

$E_{\text{исх}}$ – средний уровень энергии всех исходных частиц H_2 и I_2 ;

$E_{\text{кон}}$ – средний уровень энергии конечных частиц HI ;

E_1 – энергия активации взаимодействия исходных частиц, то есть прямой реакции;

E_2 – энергия активации взаимодействия молекул HI , то есть обратной реакции;

E_3 – энергия промежуточного активированного комплекса;

ΔH – тепловой эффект реакции.

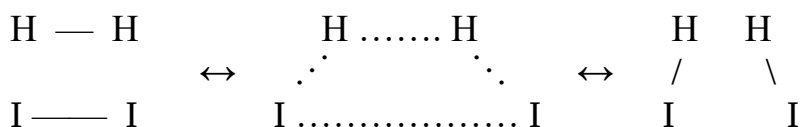
Реакционный путь, то есть превращение исходных веществ H_2 и I_2 в продукт реакции HI протекает через энергетический барьер с образованием промежуточного активированного комплекса, которому соответствует энергия E_3 . Только те частицы H_2 и I_2 могут перейти в активированное состояние и затем в продукты реакции, которые обладают энергией

достаточной для преодоления энергетического барьера, то есть избыточной энергией, равной или большей энергии активации E_1 .

Энергия активации обратной реакции E_2 больше, чем E_1 , так как более высокой энергетический барьер необходимо преодолеть молекулам HI, чтобы перейти в продукты реакции H_2 и I_2 . Разность энергий активации прямой (E_1) и обратной (E_2) реакций равна её тепловому эффекту ΔH . В нашем случае $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция). Тепловой эффект ΔH можно определить также как разность между $E_{\text{кон}}$ и $E_{\text{исх}}$.

В 1935 г. Эйринг Г. и Поляни М. Предложили теорию образования активированного комплекса или переходного состояния, по которому исходные вещества переходят в продукты реакции через образование промежуточного активированного комплекса.

Для реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ схематически можно изобразить



Активные молекулы H_2 и I_2 при столкновении образуют активированный комплекс $H_2 \cdots I_2$, который отличается и от исходных молекул H_2 и I_2 , и от молекул HI. В этом комплексе связи HI начинают образовываться одновременно с разрывом связей $H - H$ и $I - I$. В этом комплексе содержатся «полуразорвавшиеся» старые связи и «полуобразовавшиеся» новые связи ($H - I$). Это как бы «недораспавшиеся» исходные молекулы и вместе с тем «недообразовавшиеся» молекулы продуктов реакции. Именно для образования активированного комплекса и нужна энергия активации. Этот активированный комплекс или переходное состояние существует очень короткое время (примерно $10^{-12} \approx 10^{-13}$ с), и представляет собой очень неустойчивое динамическое подвижное состояние, поэтому может превращаться и в продукты реакции (HI) и снова в исходные вещества (H_2 и I_2).

Таким образом, **энергия активации** представляет собой разность энергии активированного комплекса и энергии исходных молекул при данной температуре реакции.

Необходимо отметить, что так как при образовании активированного комплекса ослабление связей в исходных молекулах H_2 и I_2 происходит одновременно с образованием новых связей $H - I$, то в результате этого энергия активации E_1 оказывается намного меньше, чем энергия, необходимая для полного разрыва связей в исходных молекулах ($E_{H-H} + E_{I-I}$). Этим данным отвечает пунктирная кривая на рис.3.5. Иными словами, путь реакции через образование активированного комплекса энергетически более выгоден, чем путь реакции через полный разрыв связей в молекулах, вступающих в реакцию. Поэтому подавляющее большинство

реакций проходит через образование промежуточных активированных комплексов.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОТ МЕХАНИЗМА ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

Энергия активации различных реакций различна. Её величина как раз и показывает влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Для подавляющего большинства процессов она лежит в пределах от 40 до 250 кДж/моль. Если же энергия активации очень мала (менее 40 кДж/моль), то это означает, что значительная часть столкновений между частицами реагирующих веществ приводит к реакции и скорость реакции будет велика. Примером таких реакций служат радикальные реакции. Свободные радикалы - очень реакционноспособные частицы, ибо наличие свободной валентности (неспаренного электрона) у них облегчает осуществление реакции. Например, энергия активации реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$ равна 8 кДж/моль, а реакции $\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}\cdot$ равна 41,8 кДж/моль.

Ионные реакции также характеризуются, как правило, малым значением энергии активации (до 80 кДж/моль). Ионные реакции в растворах сводятся обычно к взаимодействию разноименнозаряженных частиц, поэтому такие реакции протекают очень быстро и энергия активации их близка к нулю.

Энергия активации молекулярных реакций обычно велика (до 450 кДж/моль). Большое значение энергии активации означает, что лишь очень малая часть столкновений частиц приводит к химическому взаимодействию, и скорость таких реакций мала. Например, диссоциация метана $\text{CH}_4 \xrightarrow{t} \text{C} + 2\text{H}_2$ имеет энергию активации 335 кДж/моль, для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ энергия активации равна 172 кДж/моль.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И СУЩНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Катализ – это явление изменения скорости реакции под действием определенных веществ (катализаторов).

Катализатор – вещество, которое изменяет скорость реакции, активно участвуя в ней, но остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве.

Необходимо сразу отметить, что катализатор может осуществить и такие реакции, которые без него не происходят в данных условиях, но принципиально осуществимы, то есть для них $\Delta G < 0$. Если реакция термодинамически неосуществима ($\Delta G > 0$), то она не будет протекать даже в присутствии катализатора.

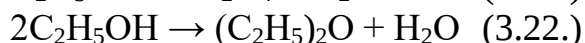
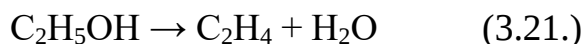
Различают катализ положительный и отрицательный. Катализ принято считать **положительным**, когда катализатор увеличивает скорость реакции, и **отрицательным**, когда катализатор уменьшает скорость реакции.

Посторонние вещества, присутствующие в зоне реакции, оказывают различное влияние на катализатор: одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора, третьи его ослабляют или прекращают.

Промоторы (или активаторы) – это вещества, активирующие катализатор, они являются ускорителями каталитических процессов. Так, небольшая добавка щелочных сульфатов в сотни раз повышает активность V_2O_5 – катализатора окисления SO_2 в SO_3 .

Вещества, ослабляющие действие катализатора, называются каталитическими ядами. Например, кислород и его некоторые соединения вызывают обратимое отравление железного катализатора; в процессе синтеза аммиака снимает отравление этого катализатора тщательно очищенная азотоводородная смесь.

Катализаторы часто проявляют высокую специфичность их действия, которая бывает общая и избирательная. Во многих случаях катализатор избирательно увеличивает скорость только одной какой-нибудь реакции, не влияя заметно на скорости других реакций, возможных для тех же исходных веществ. Так, например, дегидратация спирта в присутствии алюминий-оксида идет количественно по реакции (3.21), в присутствии фосфорных кислот по реакции (3.22.). В отсутствии катализаторов обе реакции протекают параллельно.



В то же время некоторые катализаторы могут активировать целую группу реакций. Например, металлические Pt, Ni, Pd катализируют реакции гидрирования или дегидрирования.

В качестве катализатора могут быть металлы, оксиды, основания, кислоты, соли, стенки реакционного сосуда и др.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. В случае гомогенного катализа реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу (газ или жидкий раствор), причем катализатор равномерно распределен в реакционном объеме. Например, реакция окисления CO кислородом в значительной степени ускоряется в присутствии паров воды



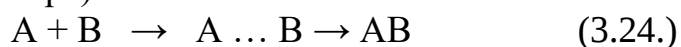
В случае гетерогенного катализа (гетерогенной каталитической реакции) катализатор образует самостоятельную фазу. В этом случае реакция протекает на поверхности катализатора, поэтому его активность зависит от величины и свойств поверхности и химического состава поверхностного слоя катализатора.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора химическая реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически более выгодны. Так как энергия активации понижается, то некоторые неактивные молекулы, энергия которых была недостаточна для активных столкновений, теперь становятся активными, вследствие чего скорость реакции возрастает.

В области катализа есть ряд теорий: теория образования промежуточных соединений, адсорбционная теория, деформационная, мультиплетная, электронная теория катализа и др.

Разберем теорию образования промежуточных соединений.

Допустим, между веществами А и В возможна реакция образования АВ (без катализатора)



Если реакция идет в присутствии катализатора (К), то он может включаться в реакцию и вести её по-другому: сначала он, взаимодействуя с веществом А, образует промежуточное нестойкое реакционноспособное соединение АК, которое, взаимодействуя с другим исходным веществом В, образует АВ, выделяя катализатор в свободном виде



Суммируя уравнения (3.25.) и (3.26.), получим $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$, то есть катализатор выделяется в свободном виде и в неизменном количестве (если не учитывать механического уноса и возможности протекания побочных реакций, в которых катализатор расходуется и загрязняется).

Если энергия активации каталитических реакций (3.25.) и (3.26.) меньше, чем некаталитической реакции, то скорость каталитической реакции будет больше и катализ будет положительным.

На рисунке 3.6 показана энергетическая диаграмма хода реакции в присутствии (кривая 2) и в отсутствие (кривая 1) катализатора.

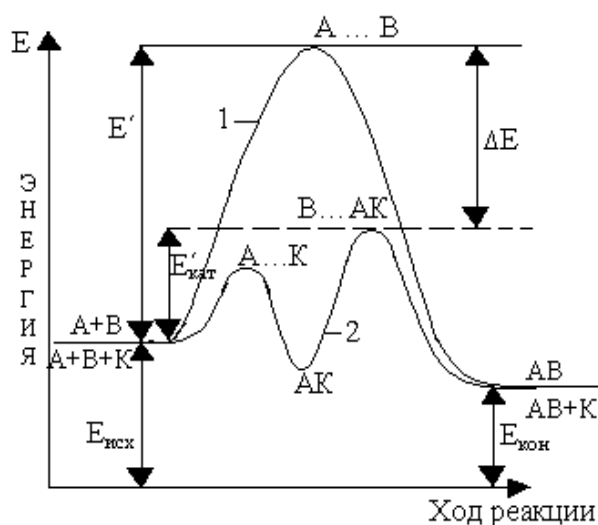


Рис. 3.6. Энергетическая схема реакции в отсутствие и в присутствии катализатора.

E_1 и $E_{кат}^1$ – энергия активации реакции в отсутствие и в присутствии катализатора соответственно.

В присутствии катализатора энергия активации реакции уменьшается на величину ΔE . Этим и объясняется ускоряющее действие катализатора в случае положительного катализа. Так как энергия активации в уравнении Аррениуса, характеризующего зависимость константы скорости реакции от температуры, стоит в показателе степени, то даже сравнительно небольшое её уменьшение под действием катализатора приводит к значительному возрастанию скорости и константы скорости реакции.

Необходимо отметить, что если реакция $A + B \leftrightarrow AB$ будет обратимая, то из рис. 3.6 видно, что катализатор снижает энергию активации прямой и обратной реакции на одну и ту же величину ΔE . Это значит, что в одно и то же число раз ускоряет и прямую, и обратную реакции, но не изменяет (не сдвигает) состояние равновесия, а лишь облегчает (или затрудняет в случае отрицательного катализа) достижение его.

ПОНЯТИЕ О ФЕРМЕНТАТИВНОМ КАТАЛИЗЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Большинство биохимических процессов в живых организмах являются каталитическими.

Биологические катализаторы, при помощи которых в живых организмах при невысокой температуре протекает множество

биохимических превращений, из которых складывается обмен веществ, называются **ферментами**.

Например, фермент, имеющийся в желудке (пепсин) катализирует расщепление белков. Каталаза вызывает в организме разложение пероксида водорода.

Многие из биохимических процессов до сих пор вообще не удалось осуществить чисто химическим путем, то есть без участия ферментов. Механизм действия ферментов считается таким же, как и обычных катализаторов, то есть они в реакции изменяют энергию активации. Энергии активации ферментативных реакций отличаются невысокими значениями ($20 \div 80$ кДж/моль). По некоторым свойствам ферменты отличаются от химических катализаторов:

- 1) ферменты обладают более сильным каталитическим действием, причем они обычно сохраняют свою активность и будучи выделенными из организма;
- 2) обладают, как правило, большей специфичностью. Каждый фермент катализирует определенный биохимический процесс или определенную группу реакций;
- 3) ферменты, как правило, содержат как белковую, так и не белковую части. Белковая часть (обычно с высокой молекулярной массой) и обуславливает специфические свойства фермента и очень чувствительна к изменению температуры, так как при увеличении температуры белок свертывается и происходит деструкция фермента. Оптимальные температурные условия для ферментов животного происхождения – в среднем $35 \div 50^\circ$, для растительных – $50 \div 60^\circ\text{C}$.



Рис. 3.7. Зависимость скорости ферментативной реакции от температуры.

Сейчас известно несколько тысяч ферментов. Они могут быть выделены из живых организмов и в ряде случаев получены в виде индивидуальных химических соединений. Выделенные ферменты находят широкое применение для приготовления лекарств, а также в промышленности и в быту (хлебопечение, квашение, винокурение и др.).