



# Кинетика и механизм химических реакций

Основные понятия и простые примеры для  
общего ознакомления.

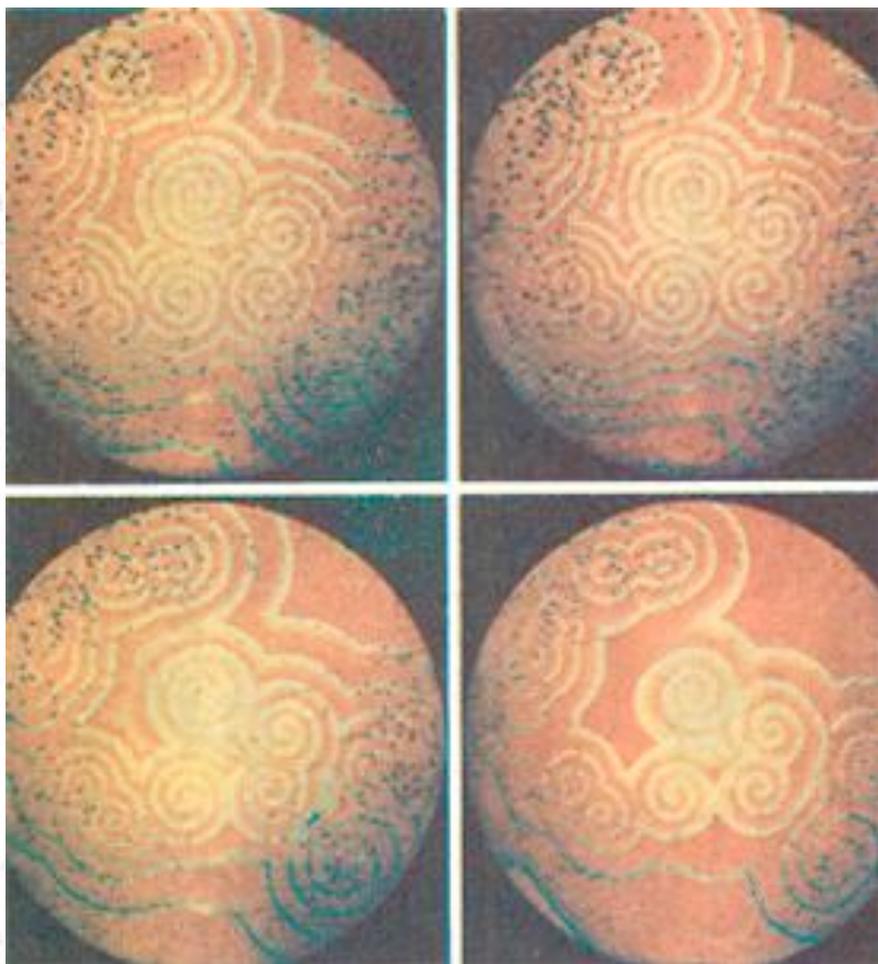
# Принципиальная возможность химического превращения



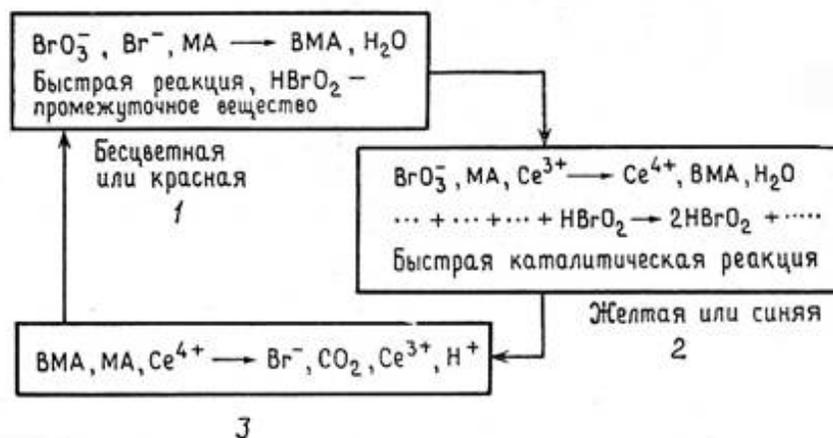
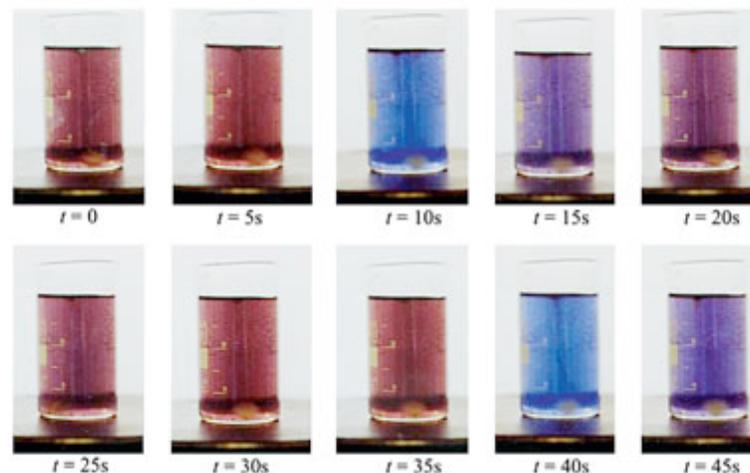
$\Delta G < 0$  (необходимо, но не достаточно)



# Реакция Белоусова - Жаботинского



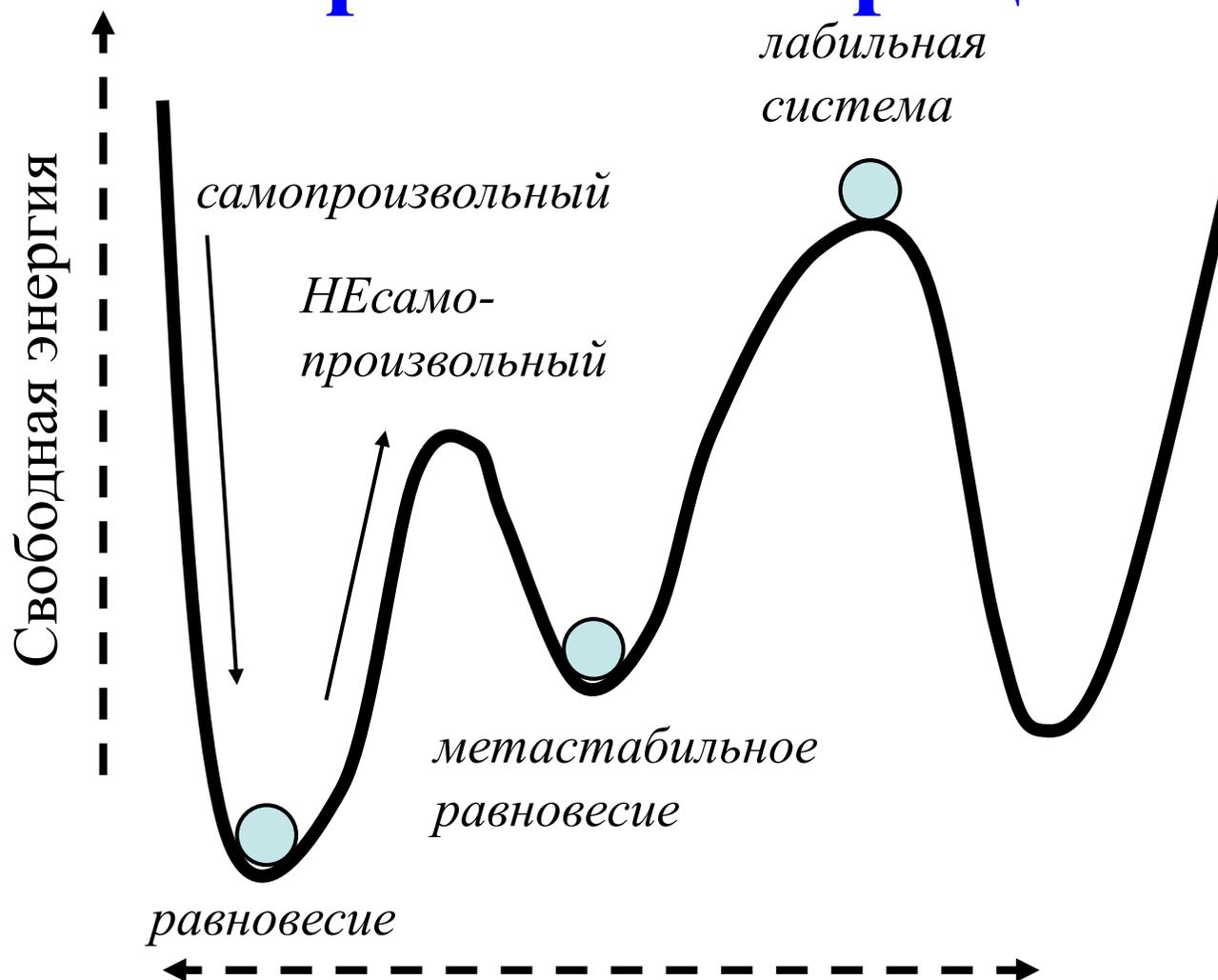
Волновой фронт, распространяющийся от беспорядочно разбросанных пейсмекеров (снимок предоставлен А. Rasault и С. Vidal).



Основные промежуточные вещества колебательной реакции БЖ. Механизм реакции БЖ включает не менее двадцати элементарных стадий, которые на схеме разбиты на три группы.

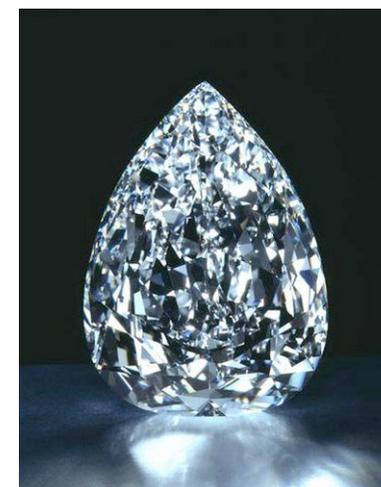
«Химические часы» - тонкий слой – волны (триггерные среды, «аналоговый компьютер»)

# Направление процессов



1. Какие процессы могут происходить? (т.д.)
2. Происходит ли процесс в данных условиях?  
Как происходят процессы, *которые* происходят?

# Стабильность?



- Человек  $\rightarrow$   $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CO}_2$  + фосфаты
- Алмаз  $\rightarrow$  графит  $\rightarrow$   $\text{CO}_2$

- Белый фосфор  $\rightarrow$  красный фосфор  $\rightarrow$   $\text{H}_3\text{PO}_4$



- $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$  вода
- $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- оконное стекло  $\rightarrow$  кристаллические силикаты
- U  $\rightarrow$  Pb

кинетическая устойчивость (метастабильных) состояний

# Возможность и реальность



	Возможность реакции	Время	Путь реакции	Величины
Термодинамика	возможна ли в принципе <i>(протекает ли вообще)?</i>	Бесконечность <i>(не зависит)</i>	не важен, равновесие <i>(не зависит)</i>	свободная энергия
<b>Кинетика</b>	<b>если</b> возможна: <i>быстро</i> или <i>медленно</i> протекает	$10^{-9}$ с - 1000 лет <i>(обычно: секунды-часы)</i>	как именно протекает? <i>(переход к равновесию, механизм)</i>	<i>скорость</i> реакции

Химическая кинетика:

- "обычные параметры" - T, p, V, c, h $\nu$

- **фактор времени**

- **механизм** протекания ("путь", форма сосуда для цепных реакций, катализатор)

- свободная энергия **не находится** в прямой связи со скоростью реакции

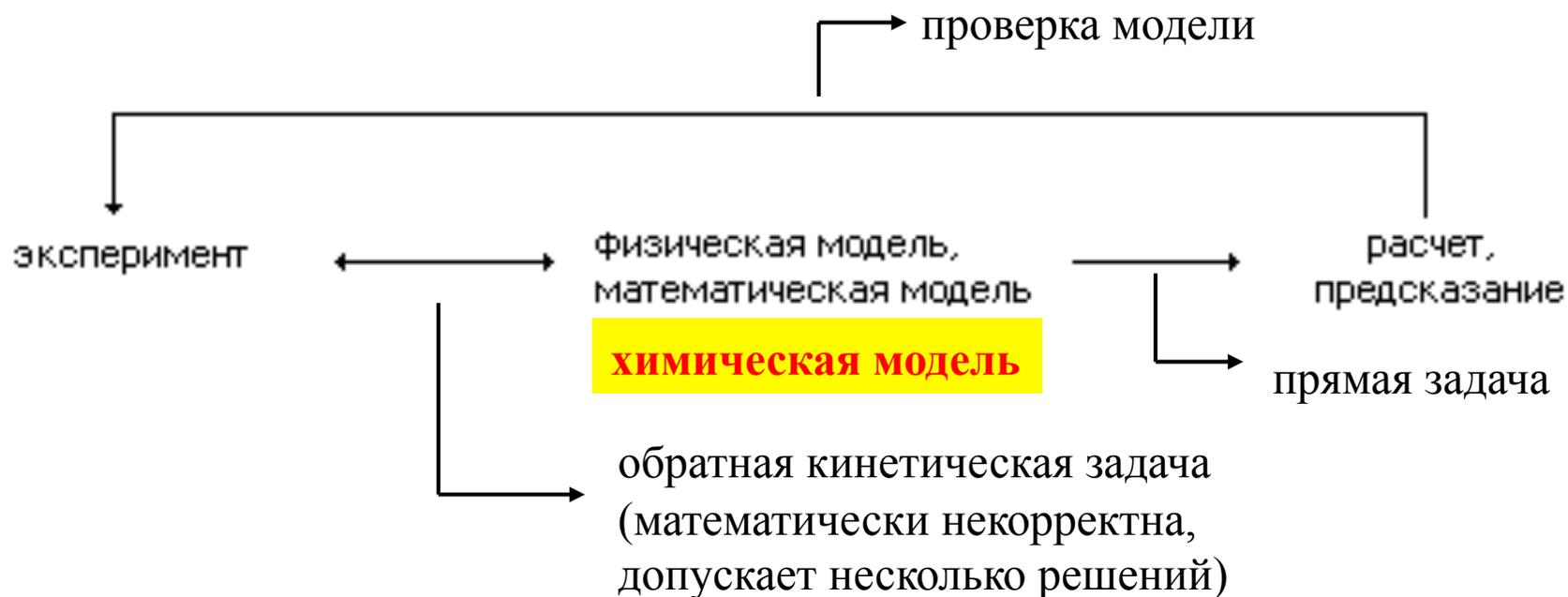
( $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  (-64 кДж/моль),  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  (-237 кДж/моль))

# Химическая кинетика



Изучение *скорости* и *механизмов* химических процессов – предмет *химической кинетики*.

*Формальная кинетика* позволяет количественно описать ход химического процесса во времени при постоянной температуре в зависимости от концентрации реагирующих веществ и их фазового состава.



# Типы реакций

- Гомогенные (~концентрация)
  - газ, раствор, расплав, ...
  - различный порядок, молекулярность
  - сложные реакции
    - параллельные, сопряженные, ...
    - последовательные
    - обратимые
    - (комбинации (цикл Креббса, ...))
  - катализ, автокатализ, ингибирование
  - фотохимические, цепные
- Гетерогенные (~граница/площадь раздела)
  - гетерофазные
    - катализ
    - осадок в растворе, ...
  - твердофазные

# Скорость реакции

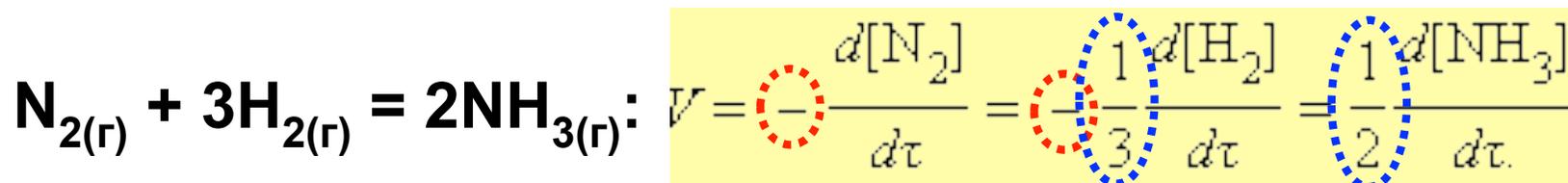
- **Средняя** – конечное изменение концентрации  $c_2 - c_1$ , относящееся к промежутку времени  $t_2 - t_1$

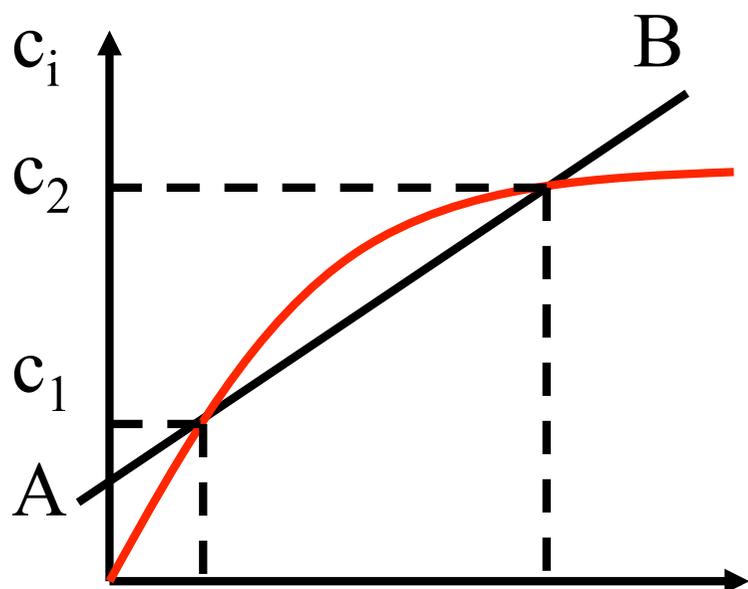
$$V_{\text{средн.}} = \pm(c_2 - c_1)/(t_2 - t_1)$$

- **Истинная** – касательная к кривой изменения концентрации (реагентов или продуктов) от времени.

При фиксированной температуре **истинная** скорость гомогенной реакции  $V_i$  определяется убылью или приращением концентрации реагента  $dC_i$  за бесконечно малое время  $d\tau$ :

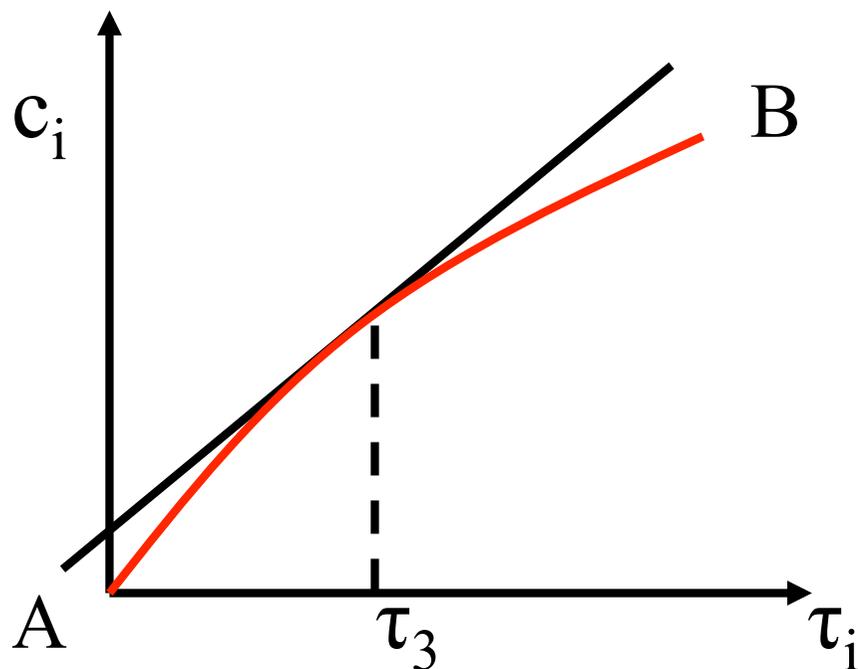
$$V_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}$$





а) средняя скорость

$$\bar{v} = \pm \left( \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \right) \quad (8.1)$$



б) истинная скорость

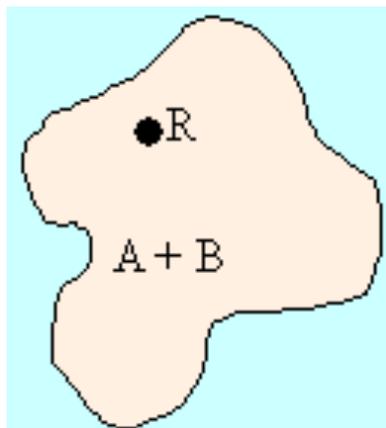
$$v = \pm \left( \frac{dc}{d\tau} \right) \quad (8.2)$$

размерность

МОЛЬ · Л<sup>-1</sup> · С<sup>-1</sup>

Процессы	Время, с
<b>Физические</b>	
Столкновения молекул в жидкости	$10^{-13} - 10^{-14}$
Колебательная релаксация	$10^{-12} - 10^{-13}$
Колебания атомов в молекуле	$10^{-12} - 10^{-13}$
Вращение молекулы	$10^{-10} - 10^{-12}$
<b>Химические</b>	
Прямая диссоциация $\text{H}_2 = \text{H} + \text{H}$	$10^{-13} - 10^{-14}$
Отдельные стадии фотосинтеза	$10^{-11} - 10^{-12}$
Преддиссоциация	$10^{-9} - 10^{-11}$

# Основной постулат



Реакция происходит в некоторой точке R  
через столкновение. [ ]- молярные концентрации  
Вероятность нахождения A в точке R  $\omega_A = \alpha[A]$ .

Вероятность  $\omega_B = \beta[B]$ ,

Вероятность одновременного присутствия A и B  
в точке столкновения  $\omega_A \cdot \omega_B = \alpha[A] \cdot \beta[B]$ .

Только часть столкновений приводит к реакции:

$V_{AB} = \gamma \cdot \alpha[A] \cdot \beta[B] = \gamma \alpha \beta [A][B]$ .

$\gamma \cdot \alpha \cdot \beta = k: V_{AB} = k [A] [B]$



$$V_{AB} = k[A]^a[B]^b$$

Основной постулат (К.Гульдберг-П.Вааге, 1867 г. з-н действующих масс):

**Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.**

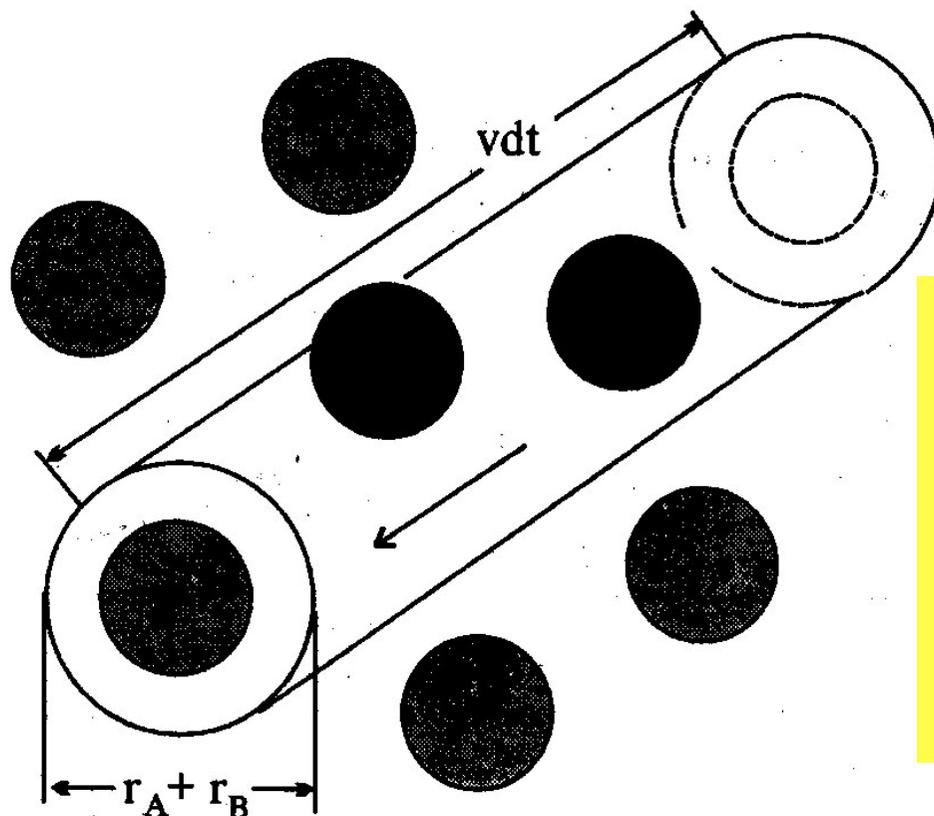
-гомогенные реакции (... элементарные стадии)

-не зависит от концентрации веществ, не принимающих участие в р-ии

-для гетерогенной реакции "[ ]" - только для жидких / газообразных реагентов, а твердые исключаются (вливают на k)

# Молекулярность

*Молекулярность реакции* – минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе.



## мономолекулярные:



## бимолекулярные:



*(Br, Cl, F – другой механизм!)*



$\text{A}^*$  = продукты реакции

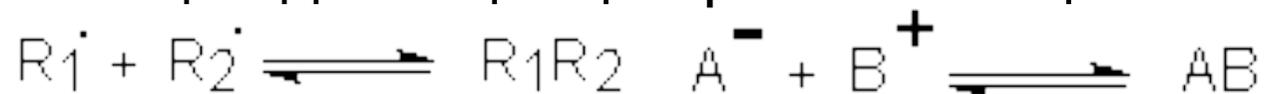
## тримолекулярные:



# Типы (элементарных) реакций



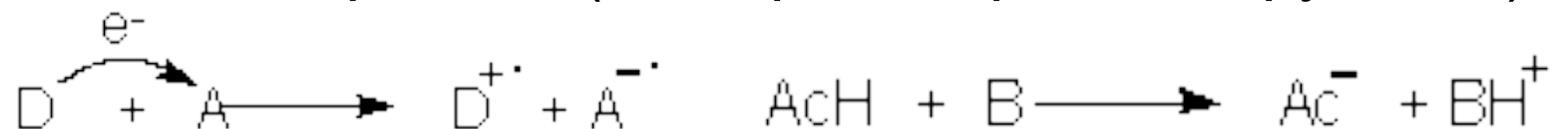
1. Реакция диссоциации/рекомбинации:



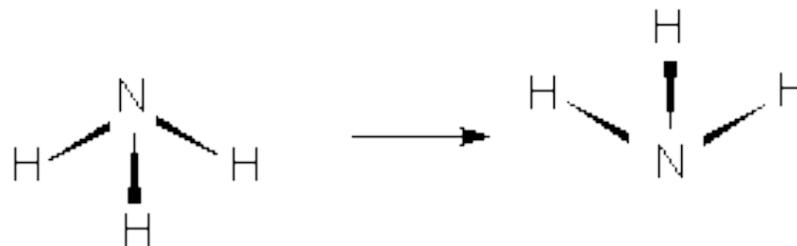
2. Реакция обмена (замещения):



3. Реакция переноса (электрона, протона, группы...):



4. Реакция изомеризации (внутримолекулярные)



*«выворачивание зонтика на ветру»*

# Порядок реакции



Если реакция протекает через несколько последовательных гомогенных или гетерогенных элементарных стадий, то понятие “молекулярность” вынуждены заменять на формальный показатель при концентрациях реагентов (“порядок реакции”).

*-кинетическое уравнение = закон действующих масс (только) для элементарных стадий*

*-молекулярность – целое число*

*-порядок реакции может быть дробным (особенно для гетерогенных и сложных реакций)*

*-молекулярность  $< 3$*

*-порядок реакции может быть  $> 3$*



# Примеры

Для реакции  $aA + bB \rightarrow \dots$

кинетические уравнения:

частный порядок по реагентам:

$$V_A = kC_a^x \quad \text{и} \quad V_B = kC_b^y,$$

$x$  и  $y$

Общее кинетическое уравнение:

$$V_A = kC_a^x \cdot C_b^y = kC^z$$

$z = x + y$  – общий порядок реакции



механизм

**$\text{KMnO}_4$ :  $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$   
(молекулярность  $\neq 2+16!$ , сложный механизм)**

псевдопервый:

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (сахароза) +  $(\text{H}_2\text{O}) = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (глюкоза) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (фруктоза)

нулевой: омыление несмешивающегося с водой эфира

«третий»:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  (Но! отрицательный температурный коэффициент) -  $2\text{NO} = (\text{NO})_2$  (быстро),  $(\text{NO})_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

# Методы определения

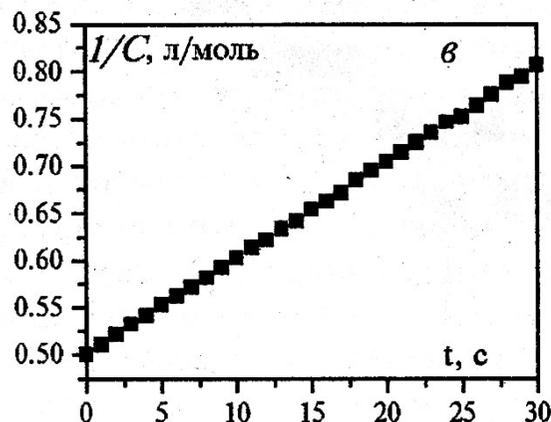
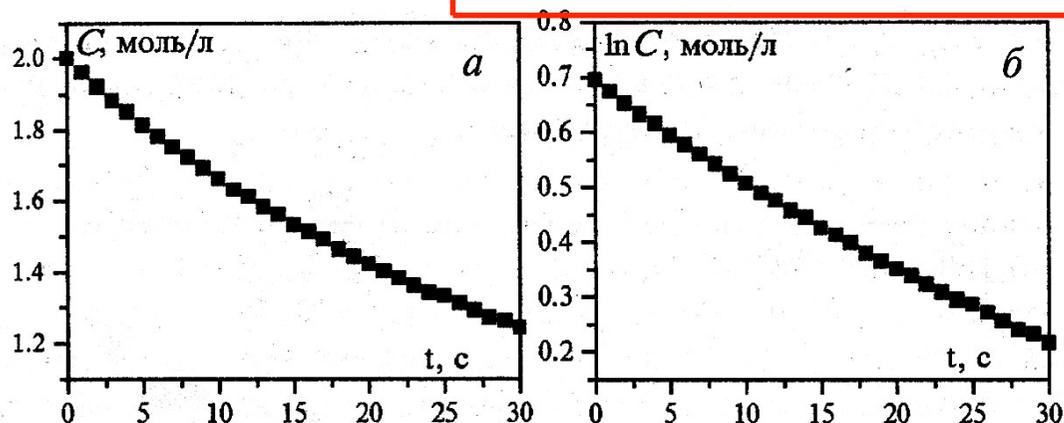


- метод подстановки – подстановка данных в **уравнения** 1, 2, 3 и пр. порядков, так чтобы  $k = \text{const}$
- графический метод - **линеаризация**:  $\log(c) - t$ ,  $1/c - t$ ,  $1/c^2 - t$ , ...
- метод определения периода полураспада - времени, в течение которого концентрация исходных веществ **уменьшается в 2 раза** (в общем случае - в  $n$  раз)
- МНК, нелинейный **регрессионный**, факторный анализ
- метод изоляции (метод избытка) – серия опытов по определению **частных порядков** реакции по реагентам, когда остальные из них взяты в многократном избытке
- метод квазистационарного приближения
- метод квазиравновесного приближения

# Формулы



Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Координаты спрямления	Период полупревращения	Размерность $k$
0	$-dc/dt = k$	$c - t$	$c_0 / 2k$	моль/л·с
1	$-dc/dt = kc$	$\ln c - t$	$\ln 2 / k$	с <sup>-1</sup>
$n$	$-dc/dt = kc^n$	$1/c^{n-1} - t$	$(2^{n-1} - 1) / k(n-1)c_0^{n-1}$	(л/моль) <sup>n-1</sup> с <sup>-1</sup>



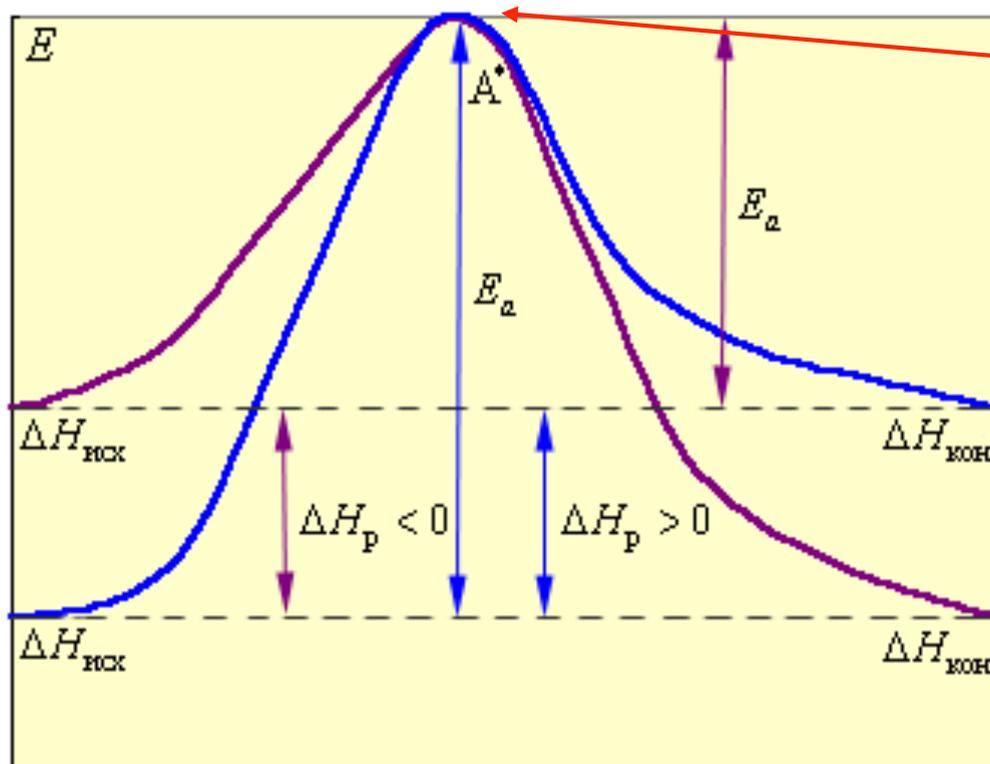
Кинетические кривые для реакции второго порядка в координатах спрямления для реакции нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}$$

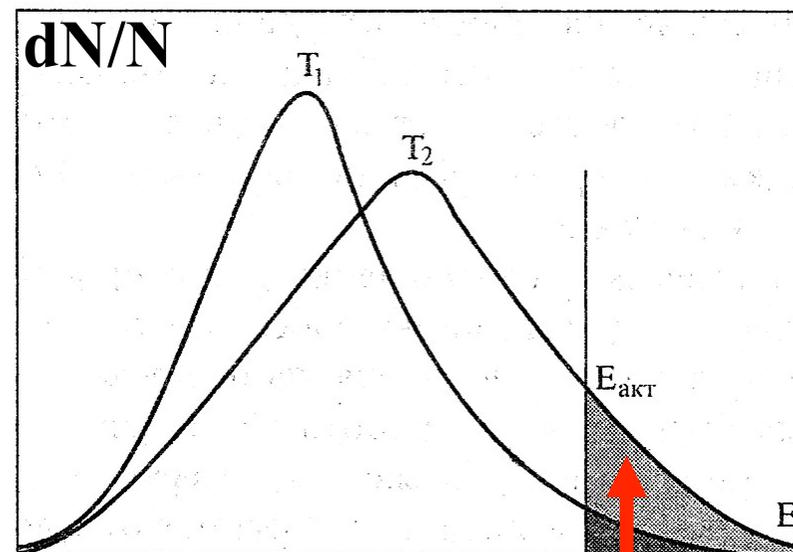
$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$k_3 = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$$

# Энергетическая диаграмма реакции



$E_a = 100 \text{ кДж/моль} \sim 5000^\circ\text{C!}$   
 (“горячие молекулы”)



$N^*/N$  – доля  
 активных молекул  
 $\ln(N^*/N) = - E_a/RT$

Взаимодействие ионов в растворе ( $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ ), многие донорно-акцепторные взаимодействия ( $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ ) протекают "сразу». Если бы каждое столкновение молекул в других реакциях приводило бы к химическому взаимодействию, то они завершались бы мгновенно *даже* при комнатной температуре. Это не так. Почему?

# Энергия активации



**Энергия активации** – избыточное количество энергии (*по сравнению со средней величиной*), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию («энергетический барьер реакции»).

Чем выше энергия активации, тем при **более высокой** температуре начинается реакция ( $80 \text{ кДж} - 25^{\circ}\text{C}$ ,  $160 \text{ кДж} - 300^{\circ}\text{C}$ , ...).  $E_a$  существует в **обычных** формах:

- повышенная **кинетическая** энергия поступательного или вращательного движения,
- повышенная **колебательная** энергия атомов или атомных групп в молекуле,
- возбужденные **электронные состояния**.

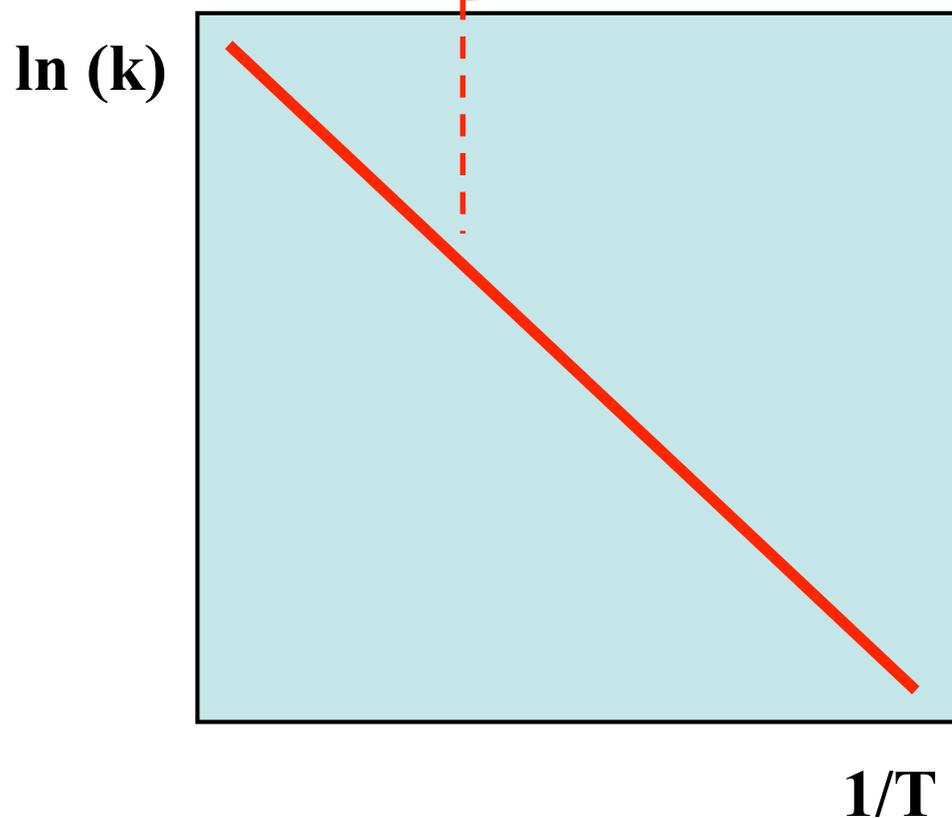
*Отрицательная  $E_a$  – не имеет смысла, но свидетельствует о сложности (многостадийности и пр.) происходящей р-ии.*

# Уравнение Аррениуса



$$k = A * \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln(k) = \text{const} - (E_a/R) * (1/T), T = t + 273.15$$



# Правило Вант-Гоффа

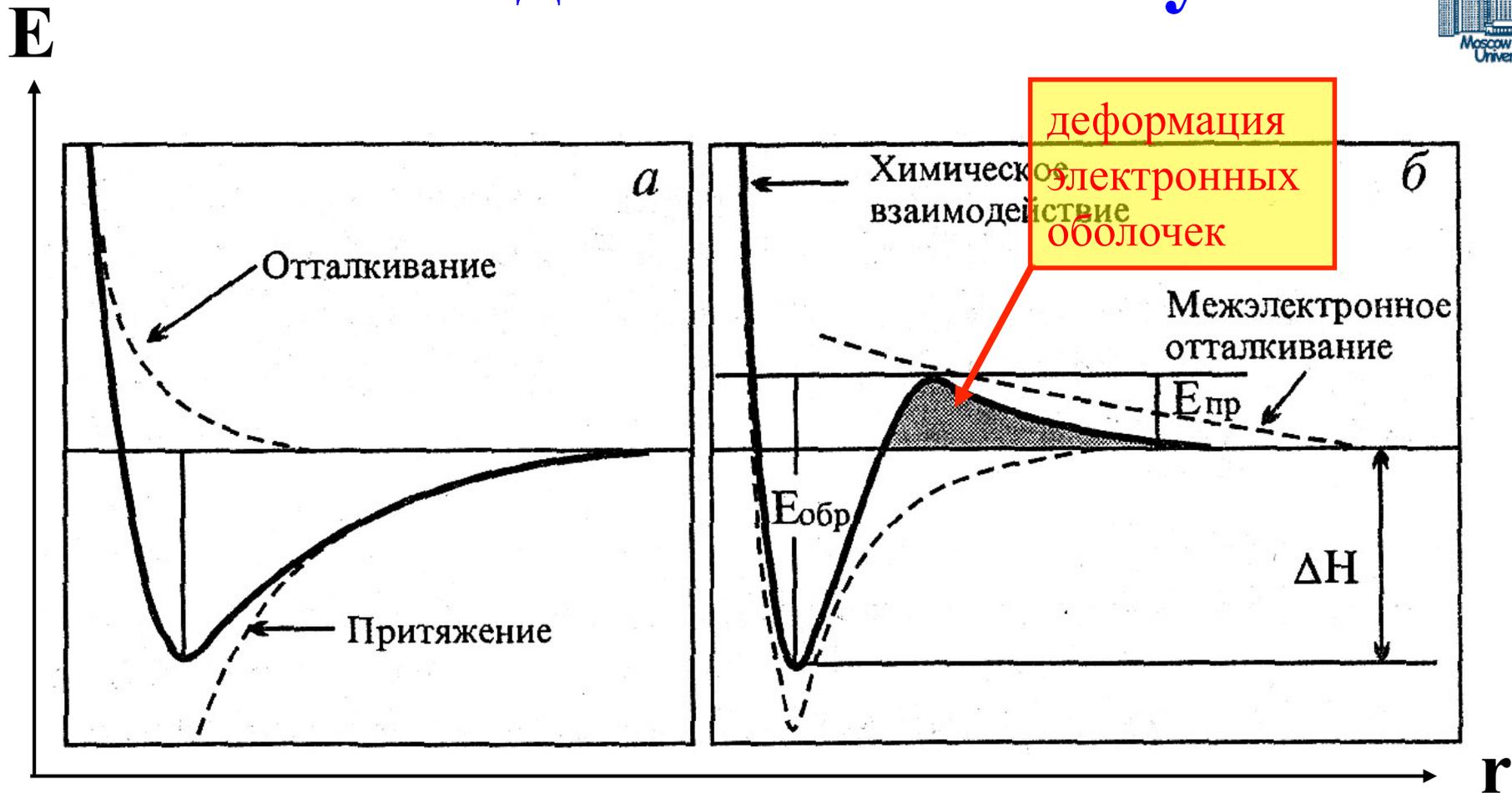


$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} \cdot E_a; \rightarrow E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(k_{T_2} / k_{T_1})}{T_2 - T_1}$$

$$\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{(t_2 - t_1) / 10}, \quad \lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma.$$

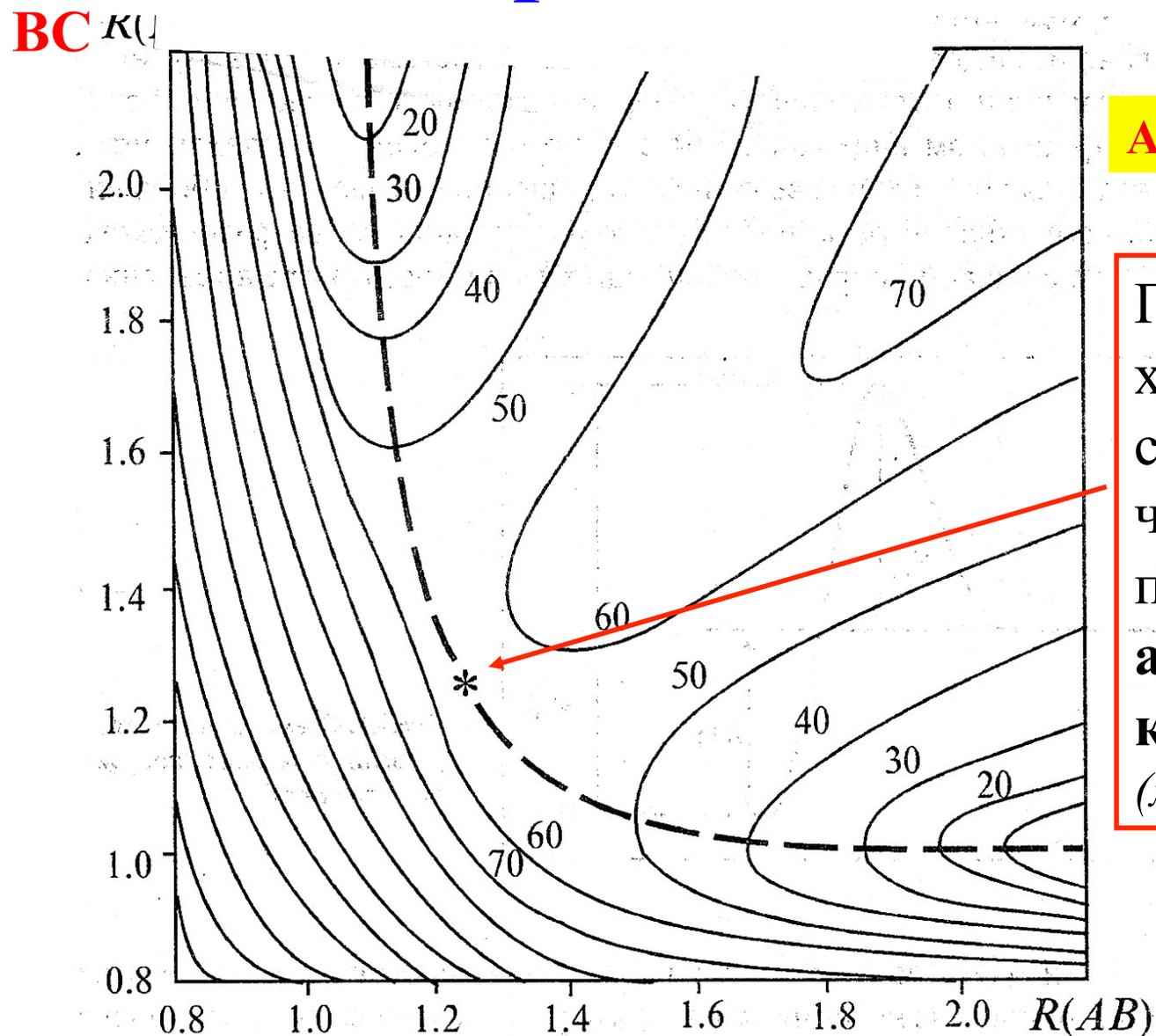
*(Если  $E_a = 50-100$  кДж·моль<sup>-1</sup>, то...)*  
**при изменении температуры реакции  
на 10 градусов ее скорость изменится в 2–4 раза.**

# Взаимодействие молекул



Для осуществления химической реакции необходимо сближение частиц на расстояние, сопоставимое с длиной химической связи между ними  
+ преодоление энергетического барьера.

# Активированный комплекс



Перераспределение химических связей происходит через образование промежуточного активированного комплекса  $\{ABC\}$  (максимальная энергия)

**AB**

# Частотный фактор

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$



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

$\exp()$  – доля активных, т. е. благоприятных в **энергетическом** отношении соударений,  **$Z$  – число всех соударений**,  $P$  – доля соударений, благоприятных в **пространственном** отношении (принимает значения от 0 до  $10^{-9}$ ),

$$k(T) = P \cdot N_A \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left( \frac{8\pi RT(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B} \right)^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right]$$

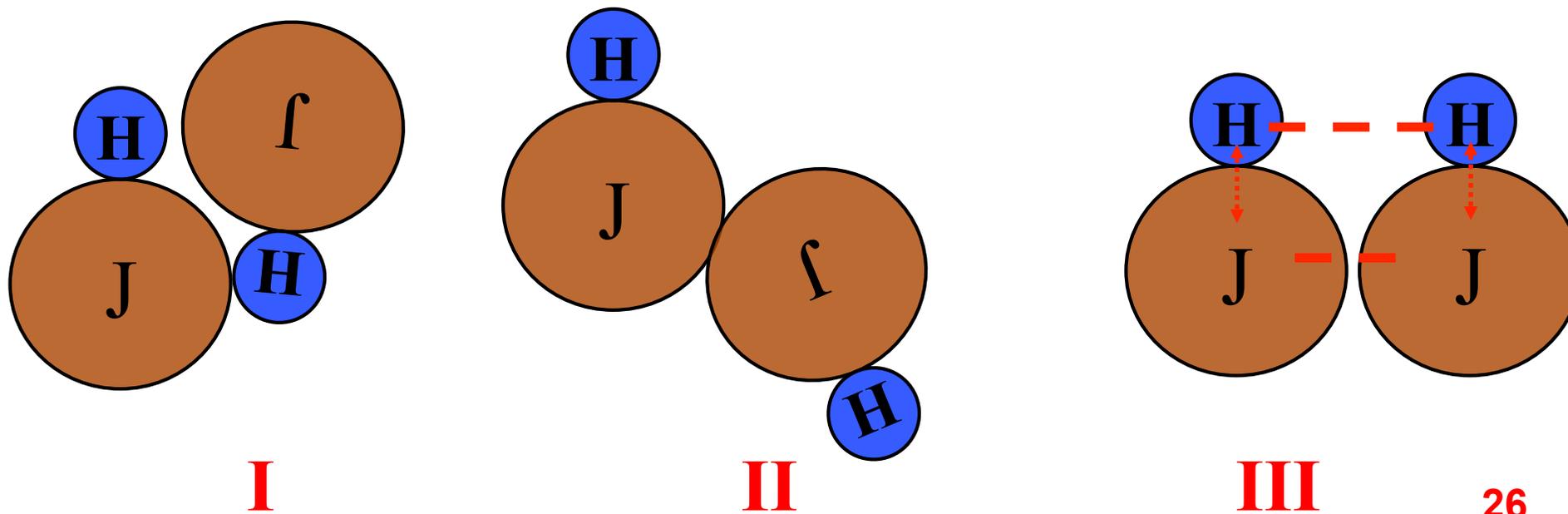
$Z$  при  $T = 300 \text{ K}$  для  $n$ -й различной молекулярности:

$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$10^{13} - 10^{14}$	$10^{11} - 10^{12}$	$10^9 - 10^{11}$
$\text{с}^{-1}$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$

# Стерический фактор

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

**Стерический фактор** ("P") учитывает, что для взаимодействия сложных активных молекул необходима определенная взаимная ориентация: течению процессов способствует столкновение молекул в положениях, когда в соприкосновение приходят их реакционноспособные связи или неподеленные пары электронов.



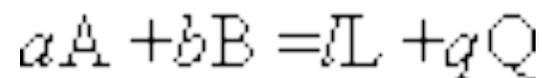
# Сложные реакции



**Принцип независимости** химических реакций:  
если в системе протекает несколько простых реакций,  
то каждая из них подчиняется основному постулату  
химической кинетики независимо от других реакций.

**Принцип детального равновесия:**  
Если сложная система находится в равновесии,  
то в каждой из элементарных стадий также  
соблюдается равновесие.

# Обратимые реакции



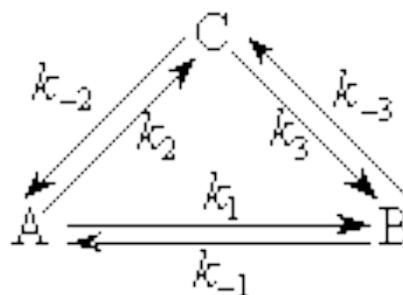
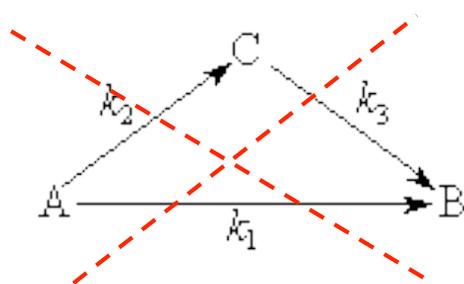
$$dc/dt = k_{\text{прям.}}[A][B] - k_{\text{обр}}[L][Q]$$

**Обратимые** реакции: по мере накопления продуктов реакции возрастает скорость обратной реакции.

- скорость равна разности скоростей прямой и обратной р-ий

- при равенстве скоростей наступает равновесное состояние

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_{\text{равн}} = \frac{[L]^l [Q]^q}{[A]^a [B]^b}$$

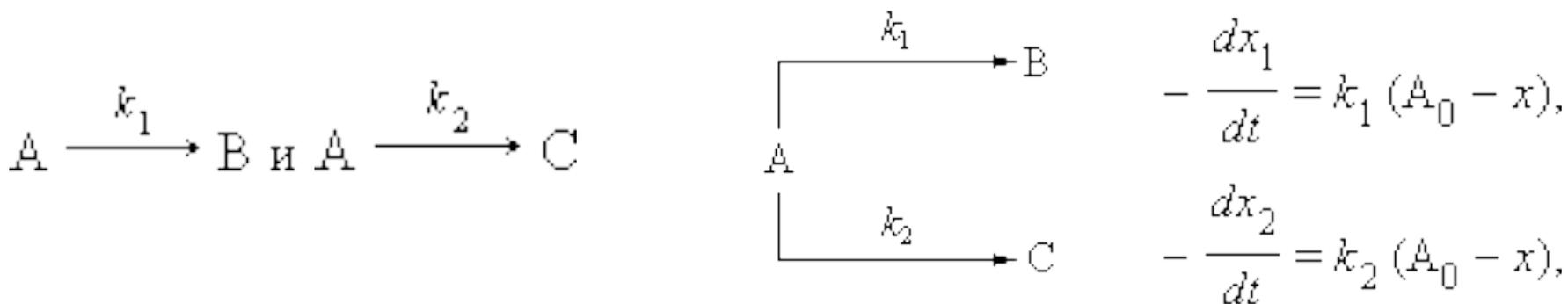


$$k_{-1} k_2 k_3 = k_1 k_{-2} k_{-3}$$

# Параллельные реакции



Реакции, в которых исходные вещества способны образовывать разные продукты реакции или одно вещество одновременно способно реагировать с несколькими веществами, называются *параллельными*.



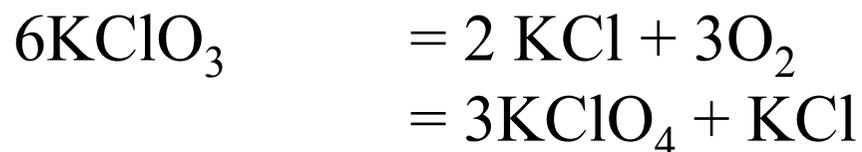
$x_1$  и  $x_2$  – концентрации  $A$ , превращенного в  $B$  или  $C$ ,  $x = x_1 + x_2$

-если т.д. возможны несколько направлений реакции, то преобладание одного из них и относительные количества продуктов р-ии определяются соотношением скоростей реакций ("кинетический контроль").

-при сопоставимых (малых) скоростях параллельных реакций соотношение продуктов может определяться т.д. факторами ("термодинамический контроль").

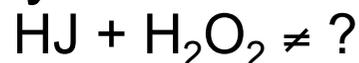
-наиболее быстрая р-ия - "главная", остальные - "побочные".

# Примеры



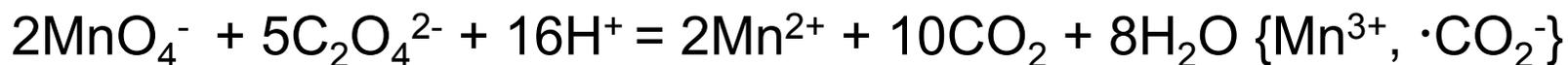
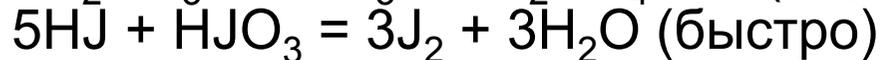
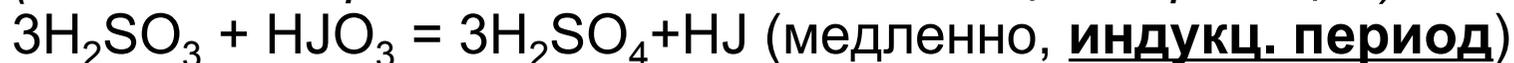
$\text{Ph-OH} + \text{HNO}_3 =$  орто, пара, мета, динитро-, ... фенолы

- сопряженные процессы - осуществление одного из процессов невозможно без одновременного протекания другого



- автокатализ - самоускоряющиеся реакции

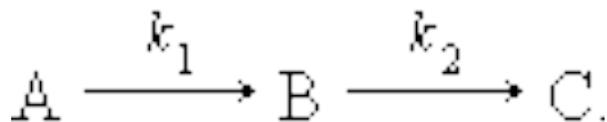
(автоингибирование - самозамедляющиеся реакции)



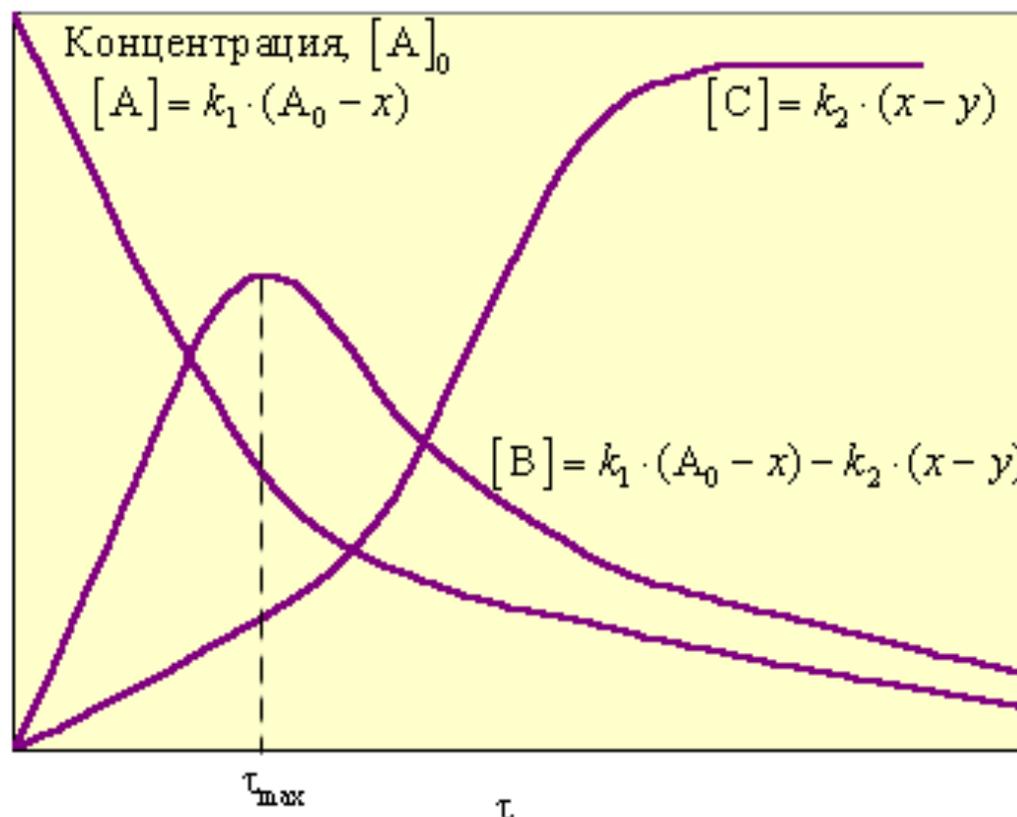
# Последовательные реакции



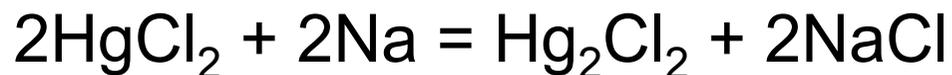
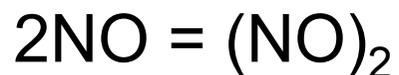
Последовательными называют реакции с промежуточными стадиями, когда продукт предыдущей стадии служит исходным веществом для последующей.



При  $k_1 \gg k_2$  все исходное вещество может превратиться в промежуточный продукт В, прежде чем начнется вторая реакция. Скорость всей реакции определяется второй стадией. При  $k_1 \ll k_2$  концентрация промежуточного продукта мала, поскольку он не успевает накапливаться; эта стадия определяет скорость реакции в целом. Таким образом, скорость определяется самой медленной стадией (принцип лимитирующей стадии).

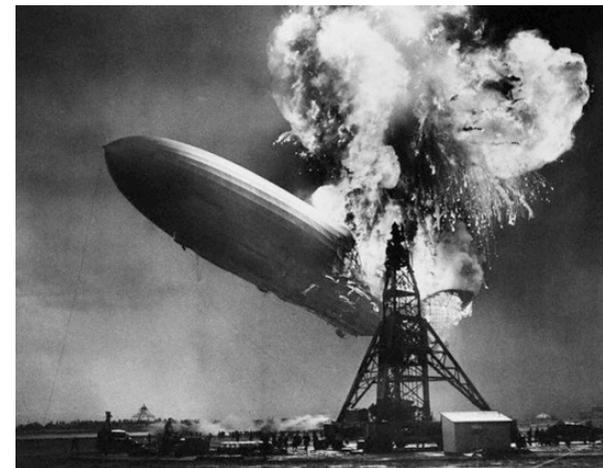


# Примеры



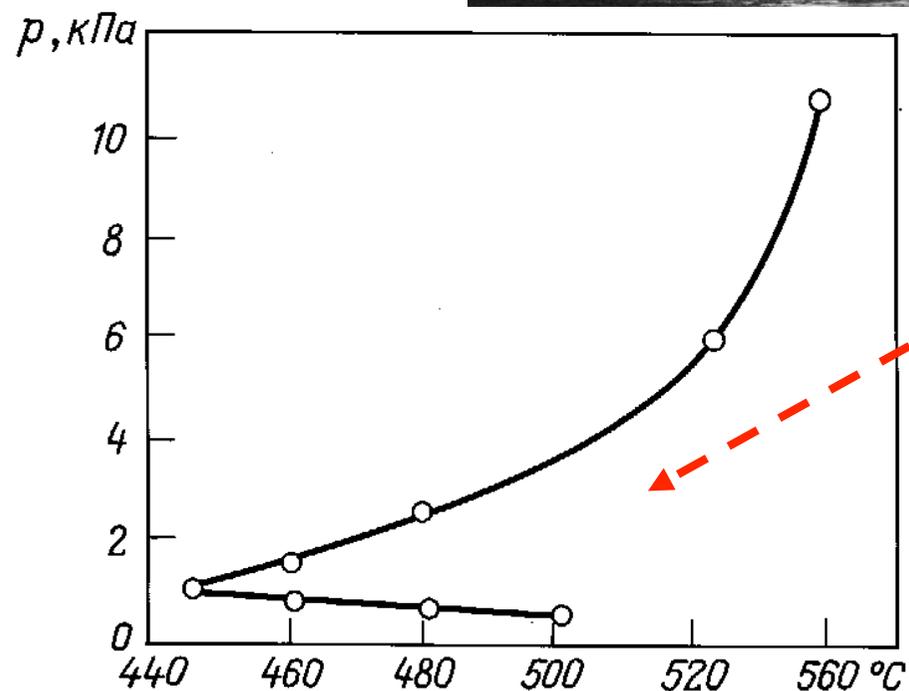
# Цепные реакции

К *цепным* реакциям относят реакции, протекающие с образованием свободных радикалов, способных превращать реагенты в конечные продукты, поддерживая постоянство свободных радикалов или даже увеличивая их (разветвленная цепная реакция).



Нобелевская премия

Семёнов Николай  
Николаевич  
(15.IV.1896 - 25.IX.1986)



Полуостров воспламенения  
стехиометрической смеси  $\text{H}_2 + \text{O}_2$

# Протекание цепных р-ий

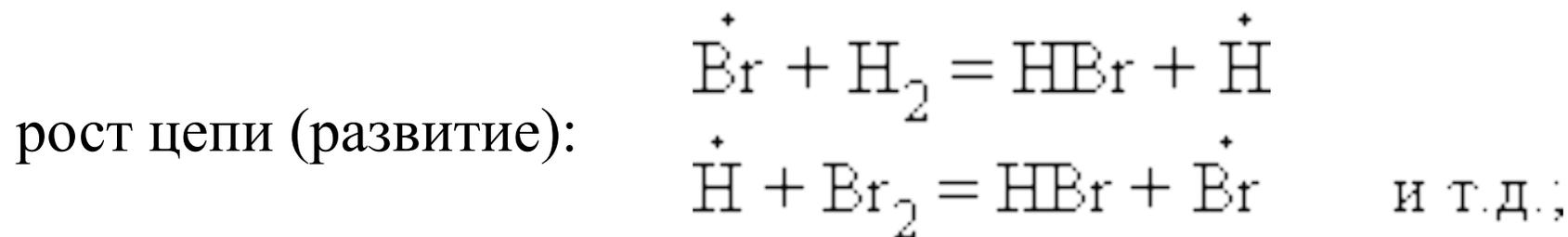
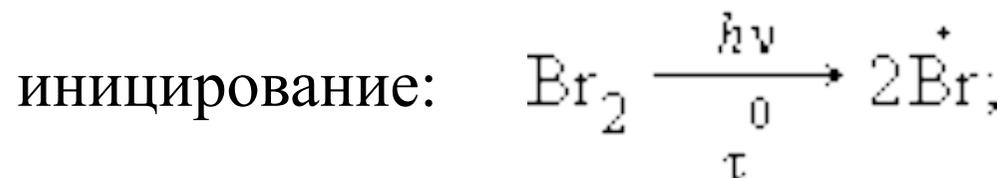
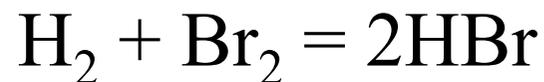


**Зарождение цепей (иницирование):** (1) в химической реакции между исходными веществами; (2) в результате распада инициатора на радикалы (пероксиды, диазо-соединения); (3) фотохимически (под действием света), под действием радиации (рентгеновских лучей, гамма-лучей, электронов и т.д.); (4) механическим способом; (5) электрохимически; (6) в электроразряде; (7) под действием ультразвука.

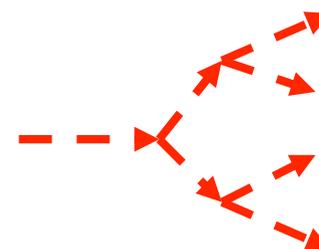
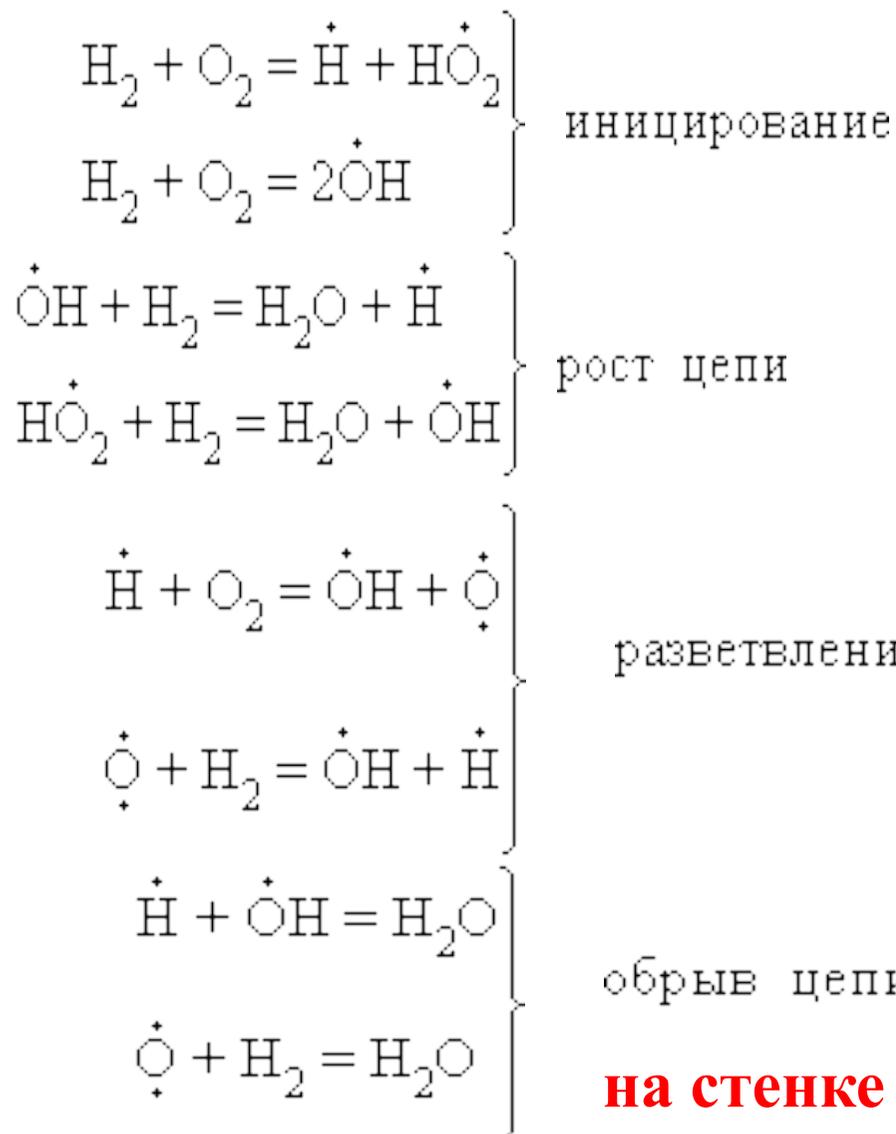
**Развитие цепи, разветвление цепи....**

**Обрыв цепи** - гибель активного центра: (1) в реакции между двумя активными центрами (квадратичный обрыв цепей); (2) в реакции активного центра с молекулой с образованием неактивного радикала (линейный гомогенный обрыв цепей); (3) в реакции активного центра с поверхностью (гетерогенный обрыв цепей).

# Неразветвленные ц.р.

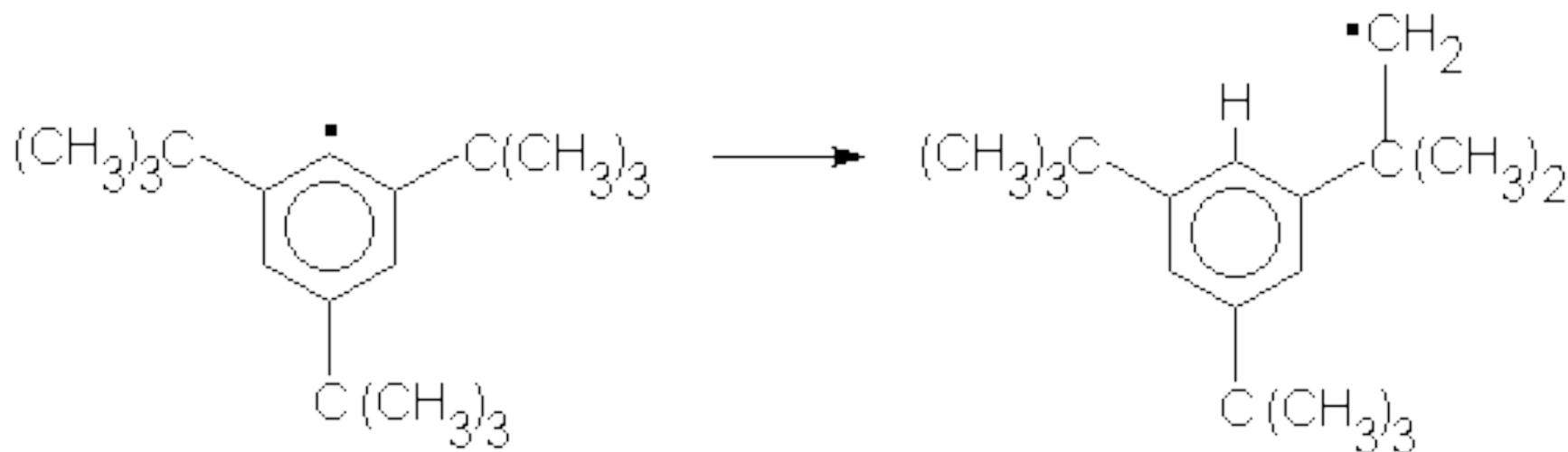


# Разветвленные ц.р.



**на стенке сосуда в том числе!**

# Стабильные радикалы



**Ингибиторы** - вещества, которые в малых количествах замедляют реакцию.

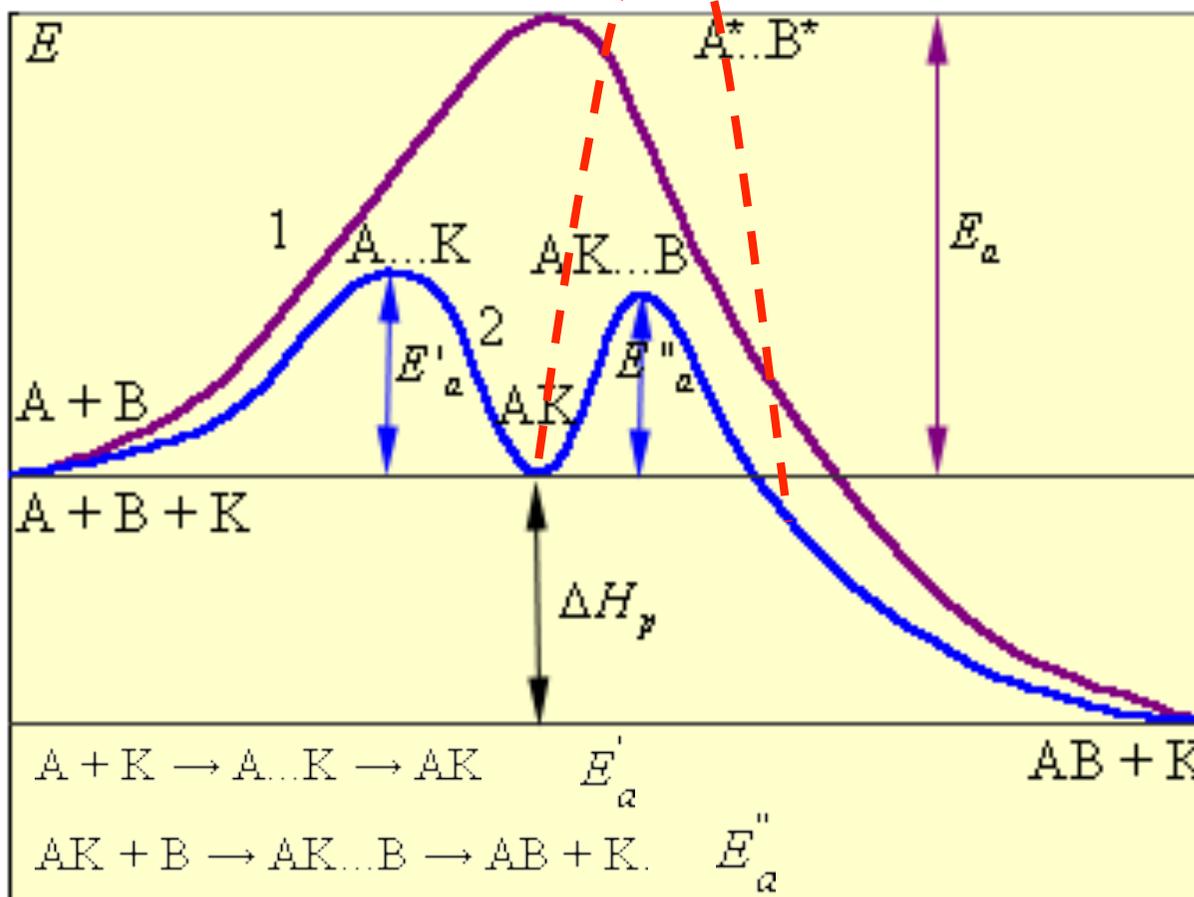
**Индукционный период** - время израсходывания ингибитора и создания необходимых предпосылок для протекания реакции с заметной скоростью.

# Катализ



Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора:

$$\frac{V'}{V} = \frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E'_a)/RT}$$



Координата реакции

- **Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.
- **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

### Катализатор:

- участвует в реакции, образуя интермедиаты с реагентами
- в результате реакции **НЕ расходуется**
- изменяет путь реакции и тем самым влияет на **энергию активации**
- НЕ влияет на **термодинамические характеристики** катализируемой реакции ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ , константу равновесия)

Основные качества катализаторов:

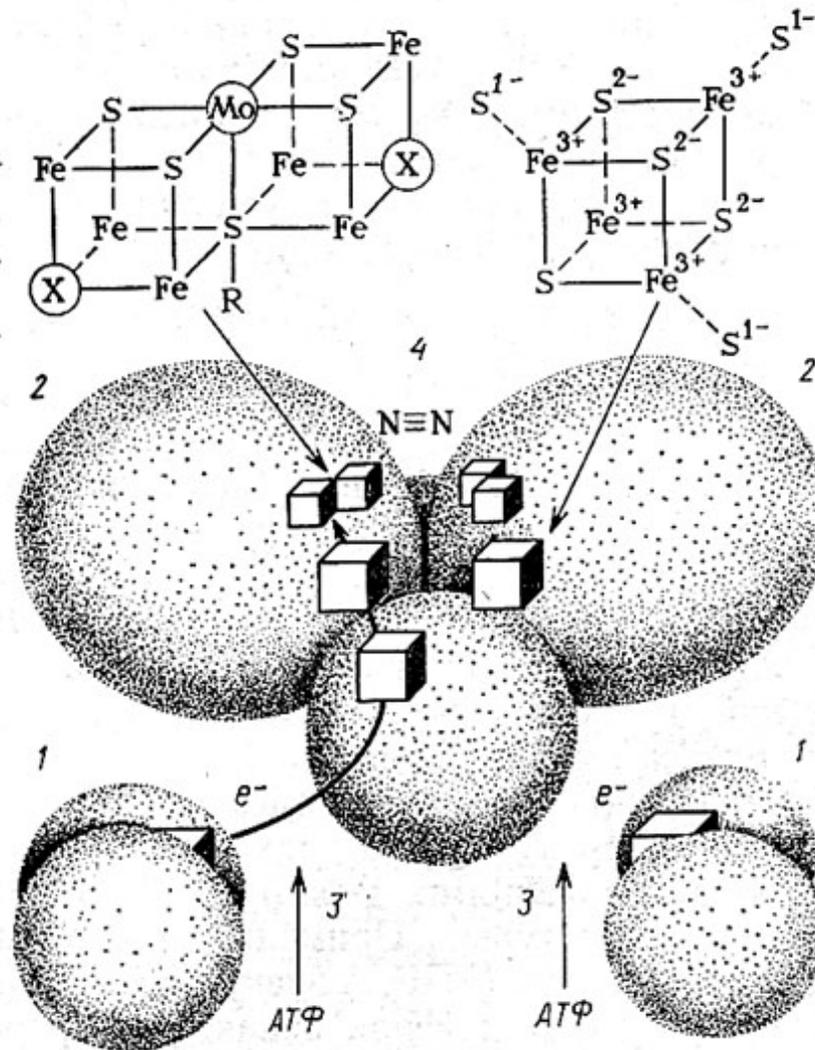
1) активность, 2) селективность, 3) устойчивость

# Типы катализаторов



- **Гомогенные** – реагенты и катализатор находятся в одной фазе.
- **Гетерогенные** – реагенты и катализатор находятся в разных фазах. Реакция происходит на поверхности катализатора.
- **Ферментативные** – роль катализатора играет белок.
- **Автокатализ** – роль катализатора играет продукт реакции.

# Ферменты



**Модель фермента нитрогеназы:**  
 1 — Fe-белок; 2 — MoFe-белок; 3 — АТФазный центр; 4 — субстрат-связывающий центр. Вверху — предполагаемая структура  $Fe_4S_4$ -кластеров и MoFe-кофактора.

# Гомогенный катализ



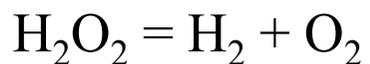
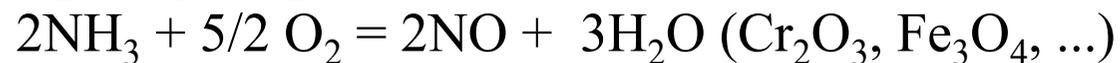
- $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$  (следы оксида марганца)
- $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$  (кровь, тяжелые металлы)
- разложение альдегидов
  - $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{J}_2 = \text{CH}_3\text{J} + \text{HJ} + \text{CO}$
  - $\text{CH}_3\text{J} + \text{HJ} = \text{CH}_4 + \text{J}_2$
- кислотный катализ
  - $\text{RCOOR}' + \text{H}^+ = \{\text{RCO}-\text{HO}^+-\text{R}'\} = \text{RCO}^+-\text{R}'\text{OH}$
  - $\text{RCO}^+-\text{R}'\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} + \text{H}^+$
- серная кислота
  - $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
  - $2\text{SO}_2 + 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NOHSO}_4 + \text{NO}$
  - $2\text{NOHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2$

# Гетерогенный катализ



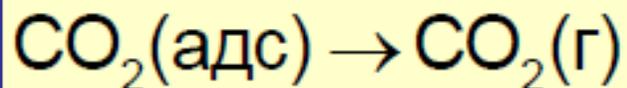
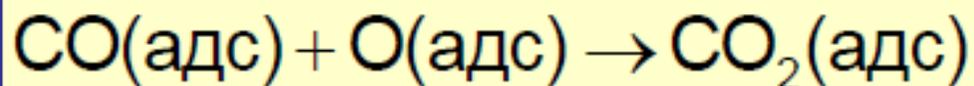
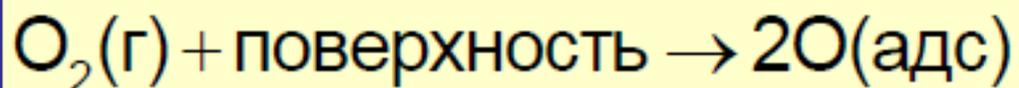
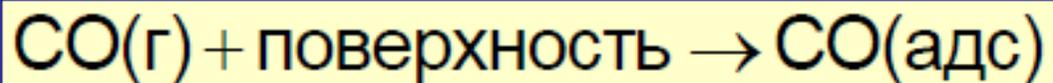
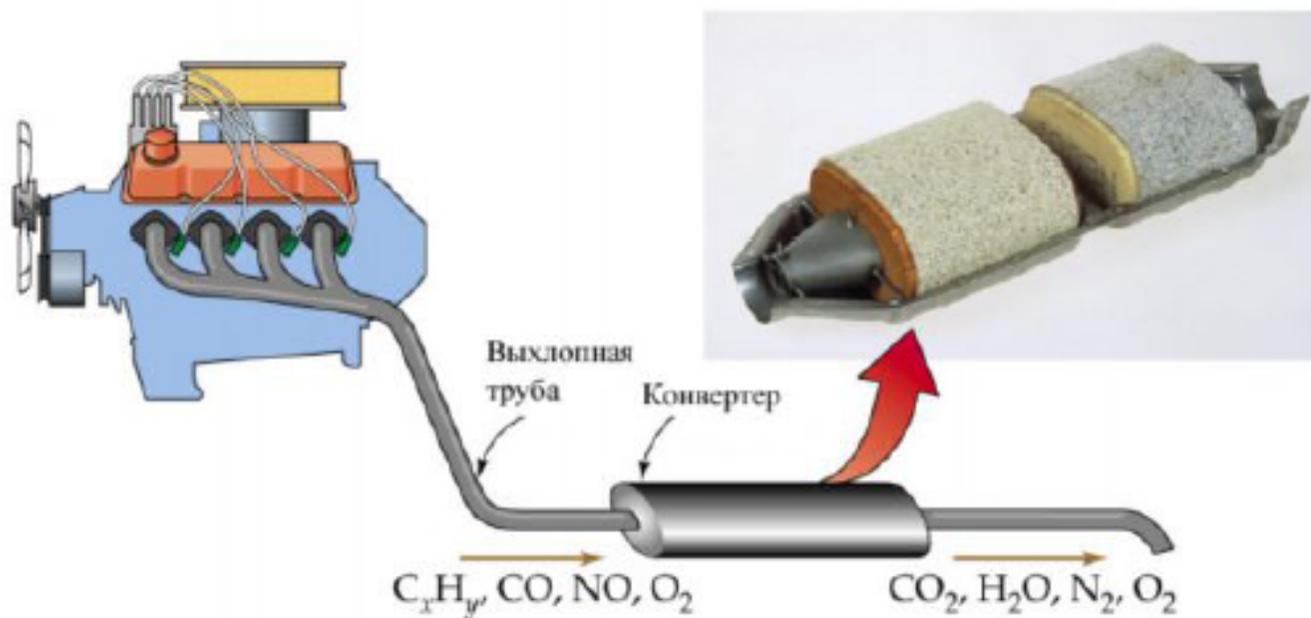
Катализатор составляет самостоятельную фазу

(.. и существует *граница раздела*):



- активные центры (*группы атомов, метастабильные участки, дефекты, аморфные образования*)
- специфичность

# «Дожиг» топлива



Лэнгмюр-Хиншельвуд

$A(g) + B(g) = AB(g)$ :

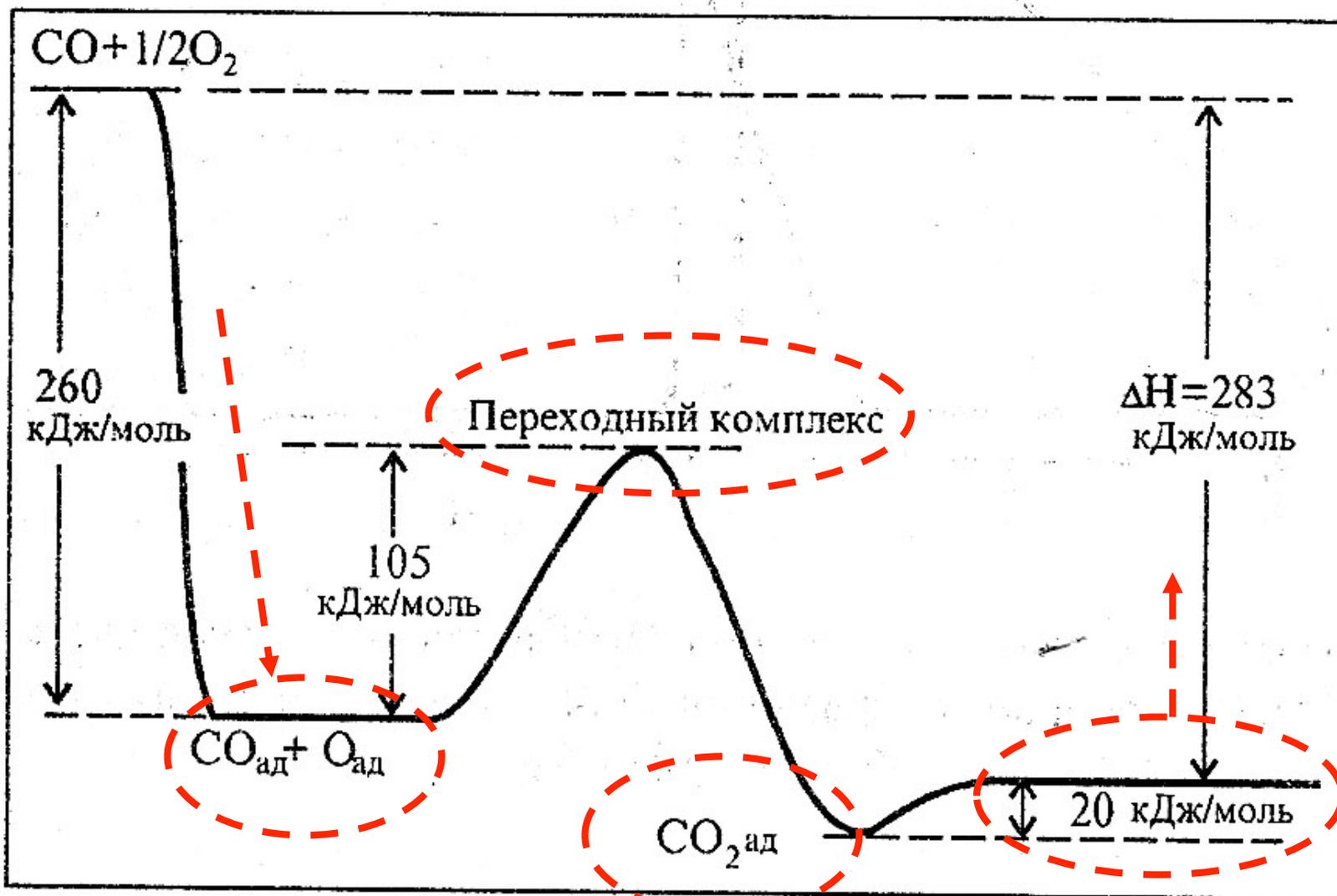
$A(g) = A(\text{адс})$

$B(g) = B(\text{адс})$

$A(\text{адс}) + B(\text{адс}) = AB(\text{адс})$

$AB(\text{адс}) = AB(g)$

# Реакция $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (Pt)



# Взаимодействие с излучением



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж. с - постоянная Планка,  
 $c = 3 \cdot 10^8$  м/с - скорость света

При поглощении света происходит *первичная реакция* (фотохимическая активация) и молекула переходит в возбужденное электронное состояние:  $A + h\nu \rightarrow A^*$ .

Последующие превращения (*вторичные реакции*):

1. испускание света (флюоресценция, фосфоресценция)
2. дезактивация при соударении  $A^* + A \rightarrow A + A$
3. диссоциация  $A^* \rightarrow B + C$
4. реакция с другими молекулами  $A^* + B \rightarrow C$

# Примеры фотохимических реакций

## Биохимические:

1. Фотосинтез:  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$
2. Зрение: изомеризация ретиналя

## Неорганические:

1. Разложение озона:  $\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$
2. Взрыв смеси водорода с хлором:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$

## Органические:

1. Цис-транс-изомеризация ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$ )
2. Галогенирование алканов:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

# Фотохимические реакции



Реакции, протекающие под воздействием светового излучения, называются *фотохимическими*

По закону эквивалентности Эйнштейна-Штарка, каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы (основной закон фотохимии).

Квантовый выход  $\gamma = \frac{\text{число фотохимических превращений}}{\text{число поглощенных квантов}}$



- разложение галогенида серебра (фотоматериалы, фотохромное стекло)
- озоновый слой в верхних слоях атмосферы ( $\text{O}_2 = 2\text{O}$ ,  $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$ )
- фотосинтез (хлорофилл,  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ )
- фотодиализ отходов (катализатор  $\text{TiO}_2$ )

# Кинетика тв/ф реакций



## Скорость тв.ф. реакций:

- пропорциональна **площади** контакта твердых фаз
- зависит от **формы** частиц
- эволюция **микрореакционной** зоны
- определяется **диффузией** и **химизмом** взаимодействия, а также гетерогенным **зародышеобразованием**

## Методы проведения тв.ф. превращений:

- механоактивация, дефекты
- керамический синтез
- твердофазный распад
- СВС

# Литература



- **А.Б.Ярославцев, Основы физической химии, М.: Научный мир, 1998**
- **В.А.Киреев, Курс физической химии, М.:Химия, 1975**
- **К.Неницеску, Общая химия, М.:Мир, 1968**
- **[www.chemistry.ru](http://www.chemistry.ru)**
- **<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/thermo/welcome.html>**