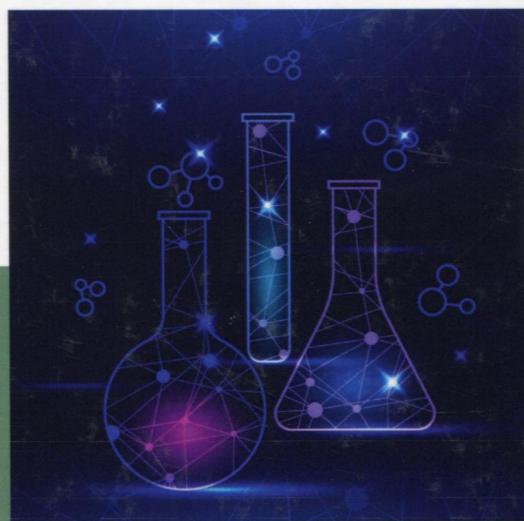


ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ



В. М. Фомин



E.LANBOOK.COM

В. М. ФОМИН

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

ДОПУЩЕНО

ФУМО в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки «Химия» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования уровня бакалавриата и специалитета по направлению подготовки «Химия» и специальности «Фундаментальная и прикладная химия»



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР

2024

УДК 544.4
ББК 24.54я73

Ф 76 Фомин В. М. Химическая кинетика и катализ : учебное пособие для вузов / В. М. Фомин. — Санкт-Петербург : Лань, 2024. — 348 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-507-48309-9

В предлагаемом учебном пособии последовательно излагается материал по основам химической кинетики и катализа, включающий три логически связанные части «Кинетика простых и сложных реакций», «Закономерности протекания элементарных реакций», «Катализ». Материал, касающийся радикально-цепных и каталитических реакций, существенно расширен и дополнен ввиду их практической значимости. Значительное внимание уделено применению теории активированного комплекса для анализа реакций различной молекулярности, протекающих в газовой и жидкой фазах и в условиях гетерогенного катализа.

Пособие предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей химических и химико-технологических специальностей университетов.

УДК 544.4
ББК 24.54я73

Рецензенты:

Б. Н. СОЛОМОНОВ — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Казанского федерального университета;

И. Л. ФЕДЮШКИН — доктор химических наук, профессор, академик РАН.

Обложка

П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2024
© В. М. Фомин, 2024
© Издательство «Лань», художественное оформление, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора.....	3
Часть I. Кинетика простых и сложных реакций	7
Глава 1. Основные понятия и определения в химической кинетике	8
1.1. Термодинамический и кинетический критерии протекания химических реакций	8
1.2. Элементарные и сложные реакции. Механизм реакций	10
1.3. Основной закон химической кинетики. Константа скорости и порядок реакции	16
Глава 2. Применение основного закона химической кинетики к односторонним простым реакциям	21
2.1. Реакции нулевого порядка	21
2.2. Реакции первого порядка	22
2.3. Реакции второго порядка.....	23
2.4. Реакции третьего порядка	27
2.5. Период полураспада исходного вещества	28
2.6. Средняя продолжительность жизни молекул	30
2.7. Методы определения порядка реакции.....	33
Глава 3. Сложные реакции	39
3.1. Постулаты, дополняющие основной закон химической кинетики.....	39
3.2. Параллельные реакции	40
3.3. Обратимые реакции	45
3.4. Последовательные реакции.....	49
3.5. Сопряженные реакции	62
Глава 4. Влияние температуры на скорость химических реакций	66
Глава 5. Химические реакции в открытых системах.....	76
Глава 6. Радикально-цепные процессы	81
6.1. Предпосылки теории радикально-цепных процессов.....	81
6.2. Конкуренция цепной и молекулярной реакций	82
6.3. Основные признаки радикально-цепных процессов. Классификация цепных процессов.....	85
6.4. Неразветвленные цепные реакции	86
6.5. Особенности протекания радикально-цепных реакций в газовой и жидкой фазах	95
6.6. Разветвленные цепные реакции.....	97
6.7. Цепные реакции с энергетическим разветвлением	107
6.8. Реакции с вырожденным разветвлением цепей	111
6.9. Ингибирование радикально-цепных процессов.....	115
6.10. Ускорение радикально-цепных процессов. Катализ	121
Глава 7. Фотохимические реакции	125
7.1. Основные законы фотохимии	126
7.2. Количественные соотношения при поглощении света	127

7.3. Скорость фотохимической реакции.....	128
7.4. Молекулярное возбуждение.....	130
Вопросы для самоконтроля. Задачи для самостоятельного решения.....	134
Список литературы к части I.....	149
Часть II. Закономерности протекания элементарных реакций	151
Глава 8. Предпосылки статистической теории элементарных химических реакций	152
8.1. Адиабатические и неадиабатические реакции.....	152
8.2. Закон распределения молекул по энергиям Больцмана.....	154
8.3. Распределение молекул по скоростям Максвелла — Больцмана	158
8.4. Статистические суммы состояний молекулы	163
8.5. Простейшие суммы по состояниям для отдельных видов движения молекул.....	165
8.6. Процессы релаксации. Обмен энергией при столкновениях.....	166
Глава 9. Элементарные реакции	169
9.1. Элементарная теория активных столкновений (ТАС)	169
9.2. Применение ТАС к мономолекулярным реакциям	176
Глава 10. Теория активированного комплекса (ТАК).....	186
10.1. Основные положения и допущения	186
10.2. Поверхность потенциальной энергии. Координата реакции. Энергия активации	186
10.3. Вывод основного уравнения для константы скорости реакции. Трансмиссионный коэффициент	193
10.4. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Свободная энергия активации	198
10.5. Сравнение основных уравнений ТАК и ТАС	204
10.6. Влияние энтропийного фактора на скорость реакции	205
10.7. Зависимость константы скорости от температуры с позиций ТАС и ТАК.....	207
10.8. Спектроскопия активированного комплекса	208
Глава 11. Применение ТАК к реакциям в газовой фазе.....	213
11.1. Мономолекулярные реакции	213
11.2. Бимолекулярные реакции.....	214
11.3. Тримолекулярные реакции.....	217
Глава 12. Туннельный эффект	220
Глава 13. Реакции с переносом электронов.....	223
Глава 14. Кинетический изотопный эффект.....	228
Глава 15. Реакции в растворе	234
15.1. Особенности реакций в растворе.....	234
15.2. Влияние природы растворителя на кинетические параметры бимолекулярной реакции	235
15.3. Сольватация активированного комплекса.....	237
15.4. ТАК и учет образования диффузионных пар.....	240

15.5. Влияние давления на скорость реакций в жидкой фазе и его связь с энтропией активации	242
15.6. Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции в растворе. Солевые эффекты	246
Вопросы для самоконтроля. Задачи для самостоятельного решения.....	249
Список литературы к части II	251
Часть III. Катализ.....	253
Глава 16. Общие представления о катализе	254
16.1. Основные понятия и определения.....	254
16.2. Классификация каталитических процессов	255
16.3. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора	256
16.4. Природа действия катализаторов	259
Глава 17. Гомогенный катализ.....	264
17.1. Катализ кислотами и основаниями Бренстеда	264
17.2. Электрофильный и нуклеофильный катализ	269
17.3. Металлокомплексный катализ. Ключевые реакции. Промышленные процессы.....	270
Глава 18. Ферментативный катализ	278
18.1. Общие сведения о ферментах	278
18.2. Условия функционирования ферментов.....	279
18.3. Механизм действия ферментов. Уравнение Михаэлис — Ментен	280
18.4. Особенности действия ферментов	283
Глава 19. Автокаталитические реакции	299
Глава 20. Гетерогенный катализ	302
20.1. Особенности гетерогенно-каталитических реакций	302
20.2. Адсорбция	304
20.3. Скорость и механизм гетерогенно-каталитических реакций	312
20.4. Энергия активации гетерогенно-каталитической реакции.....	317
Глава 21. Применение теории активированного комплекса к реакциям на поверхности	320
21.1. Сравнение скоростей каталитической и некаталитической реакций.....	320
21.2. Механизм и лимитирующая стадия гетерогенно-каталитической реакции	324
21.3. Мономолекулярные реакции	328
21.4. Бимолекулярные реакции.....	330
Вопросы для самоконтроля. Задачи для самостоятельного решения.....	334
Список литературы к части III	338
Приложение. Математический минимум.....	339