

Химическая кинетика

Задачи химической кинетики:

1. Установление факторов, влияющих на скорость хим. реакций

2. Установление механизмов химических реакций

Основные понятия хим. кинетики

Простые реакции - ...



Сложные реакции - ...



Промежуточное соединение



Механизм химической реакции - ...

...элементарным актом

Гомогенные...



Гетерогенные ...



Скорость гомогенных химических реакций

Средняя скорость - ...

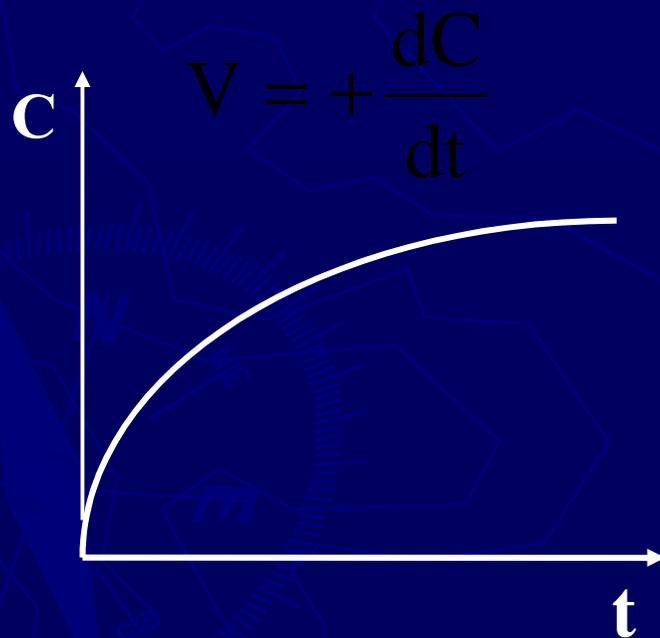
$$V_{\text{ср.}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right], \quad \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}} \right]$$

Мгновенная скорость - ...

$$V_{\text{МГН.}} = \lim_{t \rightarrow t^0} V_{\text{ср.}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}$$

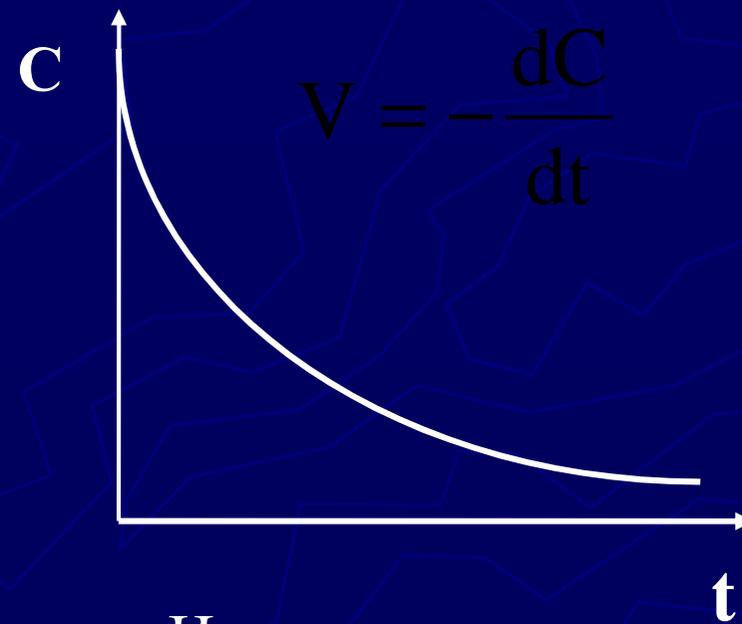
Измерение скорости хим. реакции

1. Прямые методы -..



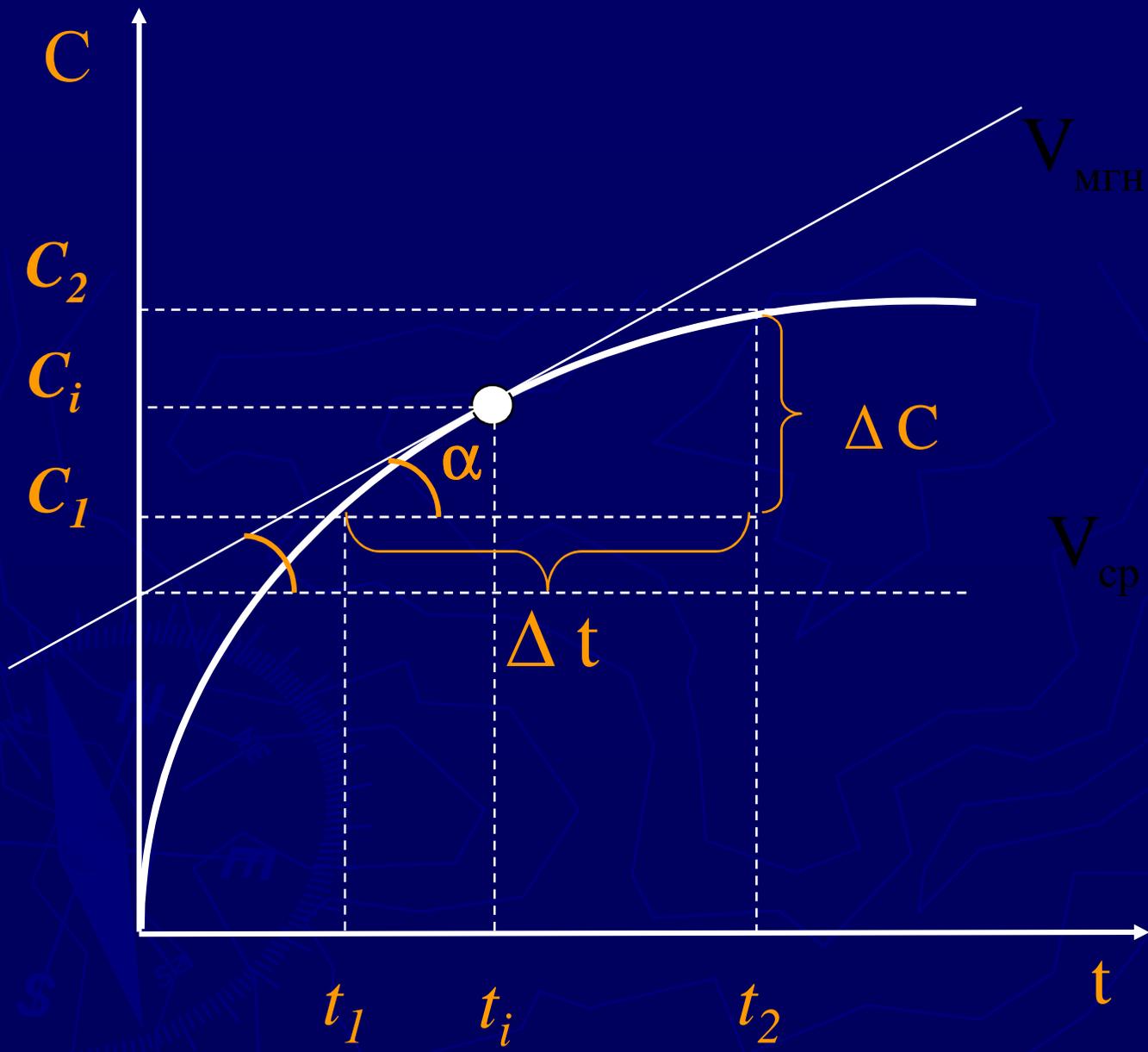
$$V = + \frac{dC}{dt}$$

Изменение концентрации
продукта - C



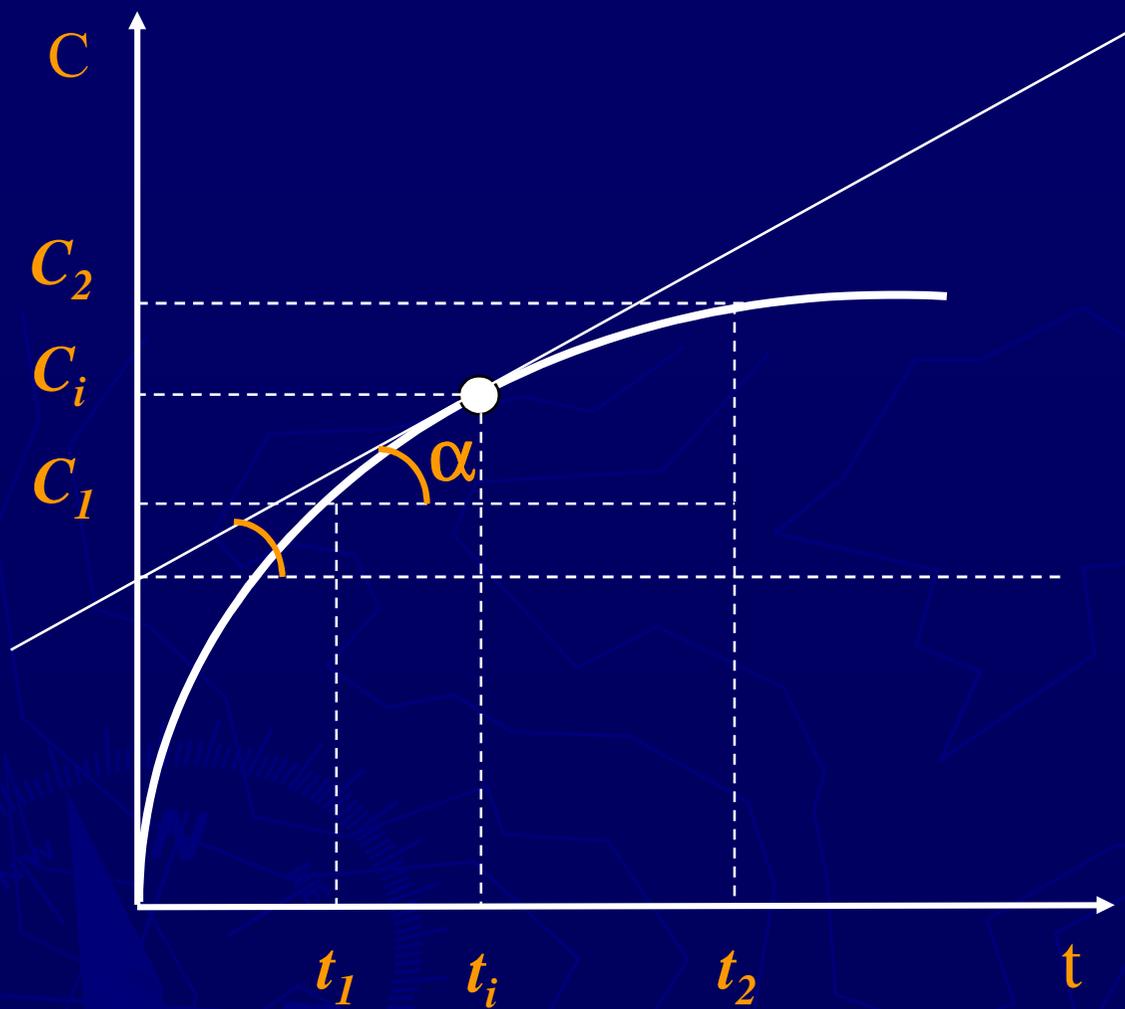
$$V = - \frac{dC}{dt}$$

Изменение
концентрации исходного
вещества - A



$$V_{\text{MGH}} = \frac{dC_i}{dt_i} = \text{tg} \alpha$$

$$V_{\text{cp}} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \approx \text{tg} \alpha$$

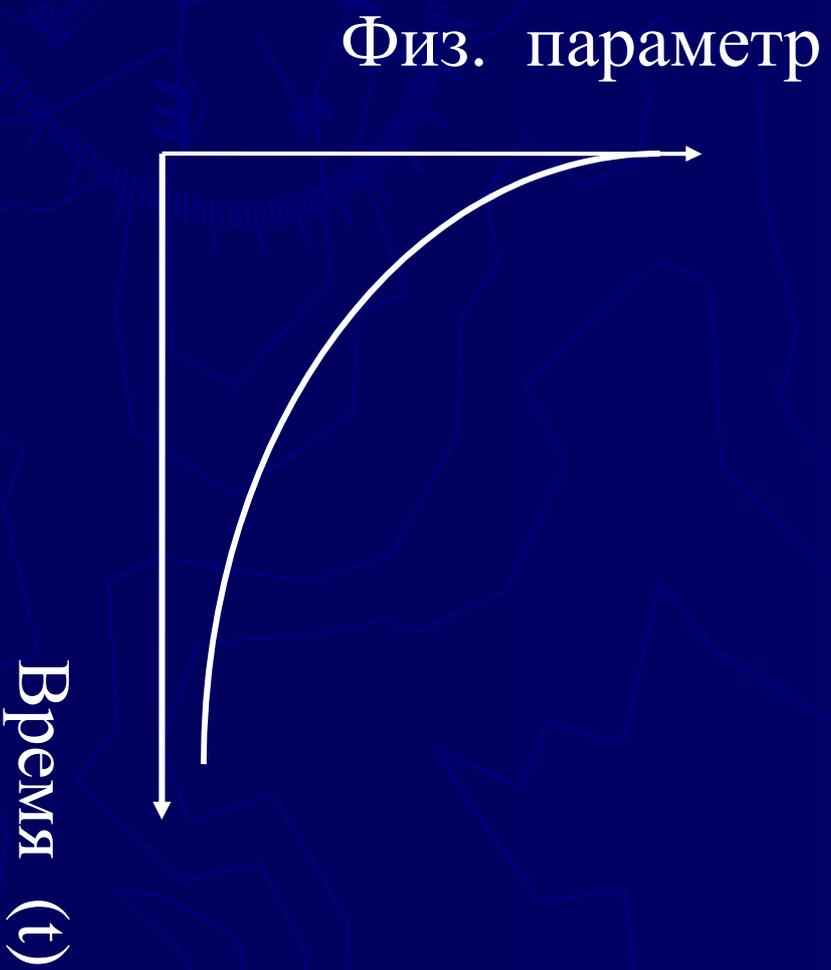


$$V_{\text{МГН}} = \frac{dC_i}{dt_i} = \text{tg} \alpha$$

$$V_{\text{ср}} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \approx \text{tg} \alpha$$

§ Чем меньше Δt , тем ближе численно $V_{\text{ср}}$ и $V_{\text{МГН}}$.

2. Косвенные



Факторы, влияющие на скорость хим. реакции

1. Природа реагирующих веществ
2. Концентрация
3. Температура
4. Давление (для газов)
5. Катализатор
6. Степень измельчения реагирующих веществ

Зависимость $V_{\text{х.р.}}$ от концентрации (осн. постулат хим. кинетики)

«Мгновенная скорость хим. реакции при постоянной t прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степенях некоторых чисел, определяемых опытным путем»



$$V = k_V \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad \text{кинетическое уравнение}$$

Константа скорости реакции

Физич. смысл k_v -

$[A]=1$ моль/л и $[B]=1$ моль/л

$k_v = V_{\text{мгн.}}$ (удельная скорость реакции)

химич. смысл k_v - количественная мера
реакционной способности молекул; чем
 $> k_v$, тем более интенсивно протекает
реакция.

a – порядок реакции по веществу А,

b - порядок реакции по веществу В

$(a + b)$ – общий порядок реакции

Для простых реакций показатели степеней в кинетическом уравнении = стехиометрическим коэффициентам в ур-нии р-ции



$$V = k_v \cdot [\text{NO}_2]^2$$

1886 г. К. Гульдберг и П.Вааге –
Закон действующих масс.



§ Это сложная реакция, поэтому аналогичную запись сделать нельзя!

Определение порядка реакции. Метод Оствальда.

$$V = k_V \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

1. Избыток в-ва B $\Rightarrow [B] = \text{const}$,
 $[A] \rightarrow V$, $2 [A] \rightarrow 2V$, $3 [A] \rightarrow 3V \quad \Rightarrow \quad a = 1$

2. Избыток в-ва A $\Rightarrow [A] = \text{const}$,
 $[B] \rightarrow V$, $2 [B] \rightarrow 4V$, $3 [B] \rightarrow 9V \quad \Rightarrow \quad b = 2$

3. Общий порядок $(a+b) = 3$

Классификация реакций по порядку

1. Реакции нулевого порядка

$$V_{\text{мгн.}} = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C^0 = k_v$$

$$k_v = \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right]$$

Пример:

фотохимические реакции:



2. Реакции первого порядка

$$V_{\text{МГН.}} = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C^1$$

$$k_v = [c^{-1}] \quad \text{или} \quad [\text{МИН}^{-1}]$$



3. Реакции второго порядка

$$V_{\text{МГН.}} = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C^2 \quad \text{ИЛИ}$$

$$V_{\text{МГН.}} = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C_A^1 \cdot C_B^1$$

$$k_v = \left[\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}} \right]$$



Сравнивать между собой реакции
разного порядка можно по скорости
(одинаковая размерность).

Сравнивать k_v для реакций разного
порядка не имеет смысла!

Можно сравнивать между собой k_v
для реакций одинакового порядка.

Период полупревращения ($\tau_{1/2}$)

Для реакций нулевого порядка:

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

Для реакций первого порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_v} = \frac{0,693}{k_v}$$

Для реакций второго порядка :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_v \cdot C_0}$$

«Нулевой» порядок:

$$-\frac{dC}{dt} = k_v \quad -dC = k_v \cdot dt$$

$$\int -dC = \int k_v \cdot dt$$

$$-C = k_v \cdot t + \text{const}$$

в начальный момент времени: $t = 0$; $C = C_0$

$$-C_0 = k_v \cdot 0 + \text{const}; \quad \text{const} = -C_0$$

$$-C = k_v \cdot t - C_0; \quad C = C_0 - k_v \cdot t$$

$$k_v = \frac{1}{t}(C_0 - C)$$

если $t = \tau_{1/2}$, то $C = \frac{1}{2}C_0$

$$k_v = \frac{1}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{1}{2}C_0$$

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

«Первый» порядок:

$$-\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C \quad -\frac{dC}{C} = k_v \cdot dt \quad \int -\frac{dC}{C} = \int k_v \cdot dt$$

$$-\ln C + \text{const}_1 = k_v \cdot t + \text{const}_2 ; -\ln C = k_v \cdot t + (\text{const}_2 - \text{const}_1)$$

$$-\ln C = k_v \cdot t + \text{const}$$

в начальный момент времени $t = 0$; $C = C_0$

$$-\ln C_0 = k_v \cdot 0 + \text{const}; \quad \text{const} = -\ln C_0$$

$$-\ln C = k_v \cdot t - \ln C_0 \quad \ln C = \ln C_0 - k_v \cdot t$$

$$k_v = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C}$$

если $t = \tau_{1/2}$, то $C = \frac{1}{2} C_0$

$$k_v = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{C_0}{\frac{1}{2} C_0}$$

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

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_v} = \frac{0,693}{k_v}$$

«Второй» порядок :

$$-\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C^2 \quad -\frac{dC}{C^2} = k_v \cdot dt \quad \int -\frac{dC}{C^2} = \int k_v \cdot dt$$

$$-\left(-\frac{1}{C}\right) + \text{const}_1 = k_v t + \text{const}_2 \quad \frac{1}{C} = k_v t + (\text{const}_2 - \text{const}_1)$$

$$\frac{1}{C} = k_v t + \text{const}$$

в начальный момент времени $t = 0$; $C = C_0$

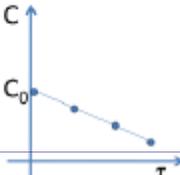
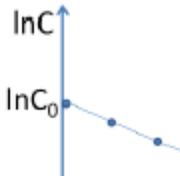
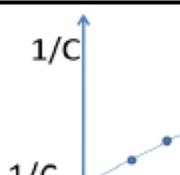
$$\frac{1}{C_0} = k_v \cdot 0 + \text{const}; \quad \text{const} = \frac{1}{C_0}$$

$$\frac{1}{C} = k_v t + \frac{1}{C_0}$$

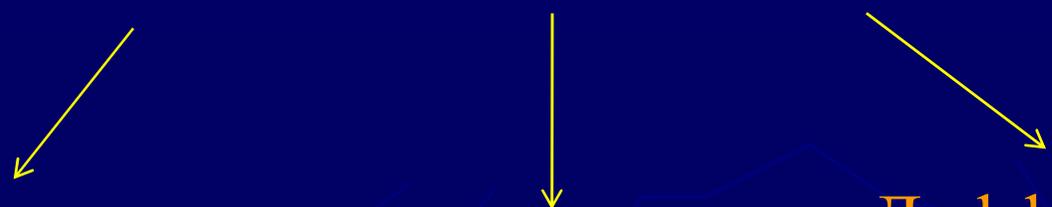
$$k_v = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_v \cdot C_0}$$

Для решения задач.

порядок реакции	Кинетическое уравнение	размерность k_v	КУ в интегральной форме	период полупревращения	$C=f(\text{время})$
«0»	$-\frac{dC}{dt} = k_v C^0 = k_v$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$	$k_v = \frac{C_0 - C}{\tau}$	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_v}$	
«1»	$-\frac{dC}{dt} = k_v C^1$	$\frac{1}{\text{С}}$	$k_v = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_v} = \frac{0,693}{k_v}$	
«2»	$-\frac{dC}{dt} = k_v C^2$	$\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}}$	$k_v = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_v C_0}$	
	$-\frac{dC}{dt} = k_v C_1 \cdot C_2$ $C_1 \neq C_2$		$k_v = \frac{1}{\tau} \frac{1}{(C_{01} - C_{02})} \ln \frac{C_{02} \cdot C_1}{C_{01} \cdot C_2}$		

Методы определения порядка реакции



Методы подстановки

- Расчет k_v , подставляя в КУ значения концентраций (С) и времени (τ), найденных в опыте.

- расчет $\tau_{1/2}$

Графический метод

Дифференциальные методы

- Метод Оствальда (метод избытка)

Молекулярность реакции

(применяется только к простой реакции или к элементарному акту)

1. Мономолекулярные: $A \rightarrow B + C$

2. Бимолекулярные: $A + B \rightarrow C + D$

3. Тримолекулярные: $2A + B \rightarrow C + D$

Тетрамолекулярных реакций нет !

Молекулярность и порядок простых реакций ,
как правило, совпадают.

- Несовпадение молекулярности и порядка
может быть вызвано большим избытком
одного из реагентов.



- порядок = 1, изменение концентрации B не
учитывается в кинетическом уравнении.

- молекулярность = 2



бимолекулярная

$$V = k_v \cdot [\text{NO}_2]^2 \quad \text{общ. порядок} = 2$$

Для сложных реакций :



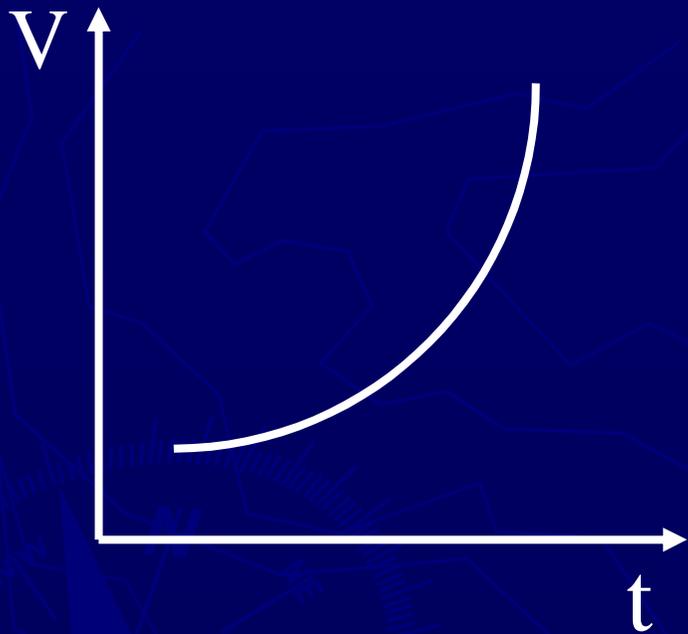
Кажущаяся молекулярность = 3

Экспериментально найденный порядок
реакции = 2



$$\frac{dC}{dt} = k_v \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^1 \cdot [\text{HI}]^1 \quad 1+1 = 2$$

Влияние температуры на скорость химических реакций



↑ T v_{х.р.} ↑

1884 г. Вант-Гофф

T → V_T
T+10 → V_{T+10}

$$\frac{V_{T+10}}{V_T} = \gamma$$

Температурный коэффициент Вант-Гоффа

$$\gamma = 2 \dots 4$$

$$V_{T+10} = V_T \cdot \gamma$$

$$V_T = V_0 \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Пример:

$$\gamma = 2 ; \Delta T = 40$$

$$V_T = 16 V_0$$

Метод «ускоренного определения» срока годности лекарственных препаратов

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Задача: При температуре 20⁰С разлагается m г вещества за 6 месяцев (180 сут.), определите за какое время (сутки) разлагается та же масса вещества при температуре 50⁰ С, $\gamma = 2$.

~~6 месяцев~~
~~время~~

~~180~~
~~сутки~~
8

Задача: При температуре 20°C разлагается m г вещества за 6 месяцев (180 сут.), определите за какое время (сутки) разлагается та же масса вещества при температуре 40°C , $\gamma = 2$.

~~180~~
~~сутки~~
4

В зависимости от температуры хранения мы установили время хранения эквивалентное 6 месяцам при температуре 20°C !

$\Delta T = (\tau_2 - 20)$	10	20	30	40	50	60	70
время, эквивалентное 6 месяцам хранения при 20 ⁰ C (сутки)	92	45	23	11,5	6	2,9	1,4

По результатам количественного определения действующего вещества в „Растворе 0,05%” (капли в нос), определите срок годности данной лекарственной формы. Уменьшение концентрации допускается на 20%.

Результаты количественного определения действующего вещества:

время термостатирования (сутки)	60°C	время термостатирования (сутки)	40°C
0	0,0481	0	0,0481
11,5	0,0432	46	0,0432
23	0,0398	92	0,0389
34,5	0,0354	138	0,0349

1. Рассчитаем 20% от начальной концентрации = $0,0481 \cdot 0,2 = 0,00962$

2. Минимально допустимая концентрация = $0,0481 - 0,00962 = 0,03848$

3. Срок годности = $\gamma^{\Delta T/10} \cdot \text{время термостатирования} = 2^4 \cdot 23 = 16 \cdot 23 = 368 \text{ сут.}$

1 год

Теория активных соударений (ТАС)

1988 г. С. Аррениус

1. Чтобы произошло химич. взаимодействие между молекулами исходных веществ должно произойти двойное соударение
2. Не каждое двойное соударение между молекулами исходных веществ приводит к химич. взаимодействию

Воздух: 78% N_2 ; 21% O_2

Молекулы постоянно сталкиваются,
а хим. взаимодействия нет.



$E_{\text{нач.}}$ - средний запас энергии исх. молекул

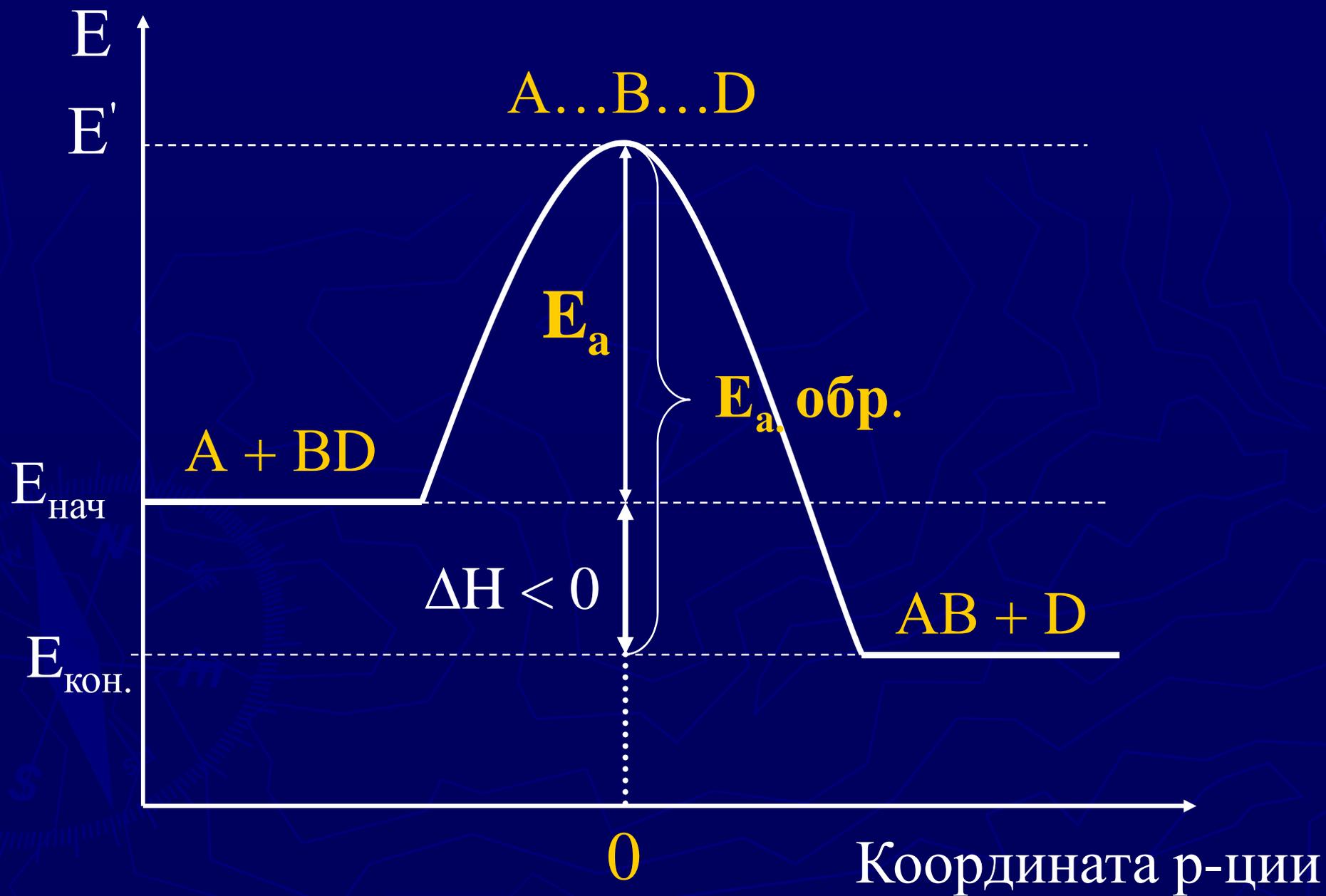
$E_{\text{кон.}}$ - средний запас энергии продуктов

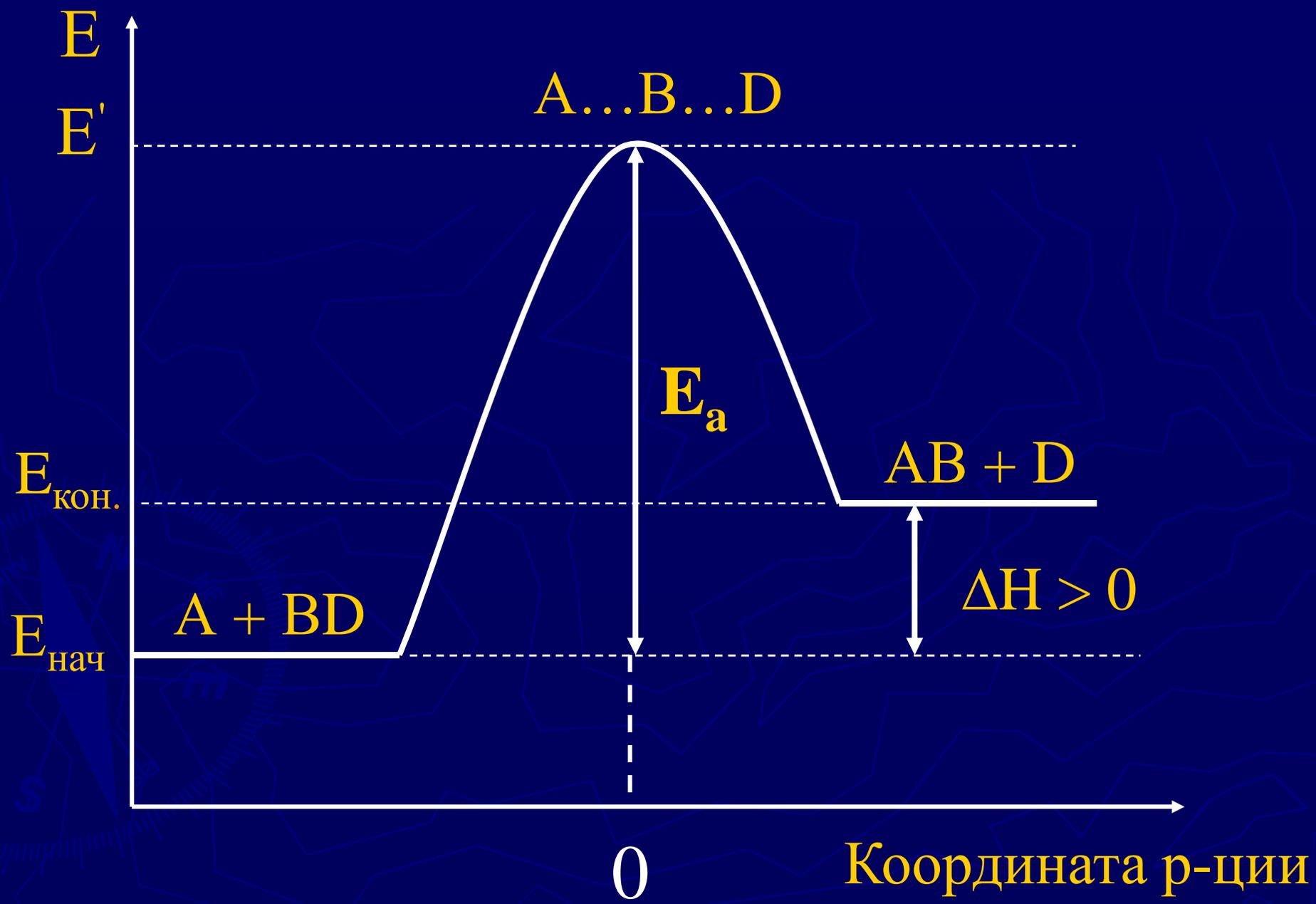
$$E_{\text{нач.}} > E_{\text{кон.}} \Rightarrow \Delta H < 0 \text{ (экзо-)}$$

E' – энергетический барьер реакции

E_a – энергия активации

E_a прямой < E_a обратной





По Аррениусу:

α – доля активных соударений от числа двойных

$$\alpha = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

1. Чем $\downarrow E_a$, тем $\uparrow \alpha \Rightarrow \uparrow V_{x.p.}$

2. Чем $\uparrow T$, тем $\uparrow \alpha \Rightarrow \uparrow V_{x.p.}$

$$k_v = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Уравнение
Аррениуса

A — предэкспоненциальный множитель (число двойных соударений между молекулами в ед. времени в ед. объема с **благоприятной ориентацией**)

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

— экспоненциальный множитель
(доля активный соударений)

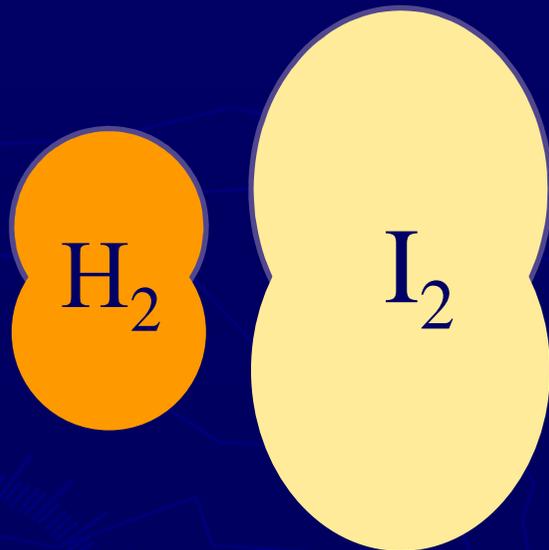
Столкновение молекул с энергией, равной или большей энергии активации, не всегда приводит к химическому взаимодействию. Кроме наличия у молекул энергии, равной или большей E_a , необходима строго определенная их ориентация в момент столкновения. В уравнении Аррениуса это условие выражается стерическим фактором (p), от которого зависит величина предэкспоненциального множителя A :

$$A = p \cdot Z$$

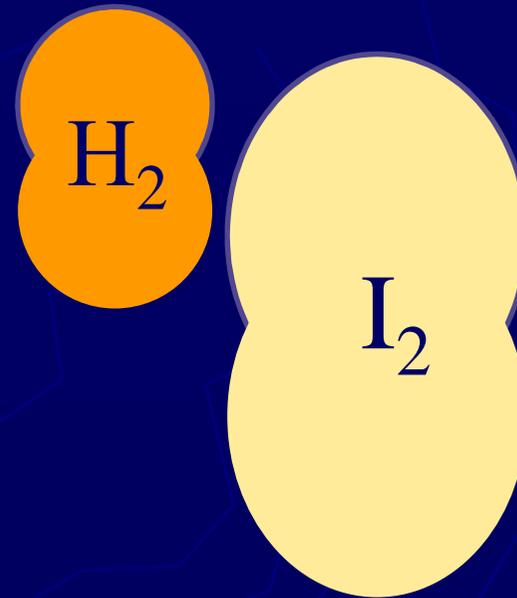
Теоретическое число
столкновений

$$p < 1$$

Пример: Если $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ простая реакция, то



Благоприятная
ориентация



неблагоприятная
ориентация

$$k_v = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$A = 100\,000, \quad \alpha = 0,1$$

$$k_v = 100\,000 \cdot 0,1 = 10\,000$$



Число активных
соударений

k_v - константа скорости, это число активных соударений \Rightarrow количественная характеристика реакционной способности молекул.

Почему при увеличении T увеличивается $V_{x.p.}$?

1. При $\uparrow T \Rightarrow$ общ. число двойных соударений (A) \uparrow

При $\uparrow T$ на 100° A \uparrow в 1,2 раза

2. T влияет и на экспоненциальный множитель:

$E_a = 100$ кДж/моль, $T = 300$ К $\alpha = ?$

$$\alpha = e^{-\frac{E_a}{RT}} = 10^{-\frac{E_a}{2,3 \cdot RT}} = 10^{-\frac{100\,000}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 300}} = 10^{-17,44}$$

$E_a = 100$ кДж/моль, $T = 400$ К $\alpha = ?$

$$\alpha = e^{-\frac{E_a}{RT}} = 10^{-\frac{E_a}{2,3 \cdot RT}} = 10^{-\frac{100\,000}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 400}} = 10^{-13}$$

α увеличилась в 22 000 раз ! Вывод...

$$E_a = 200 \text{ кДж/моль} \quad T = 300 \text{ К} \quad \alpha = ?$$

$$\alpha = 10^{-\frac{200\,000}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 300}} = 10^{-35}$$

$$E_a = 200 \text{ кДж/моль} \quad T = 400 \text{ К} \quad \alpha = ?$$

$$\alpha = 10^{-\frac{200\,000}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 400}} = 10^{-26}$$

Экспоненциальный множитель увеличился в 1 миллиард раз !

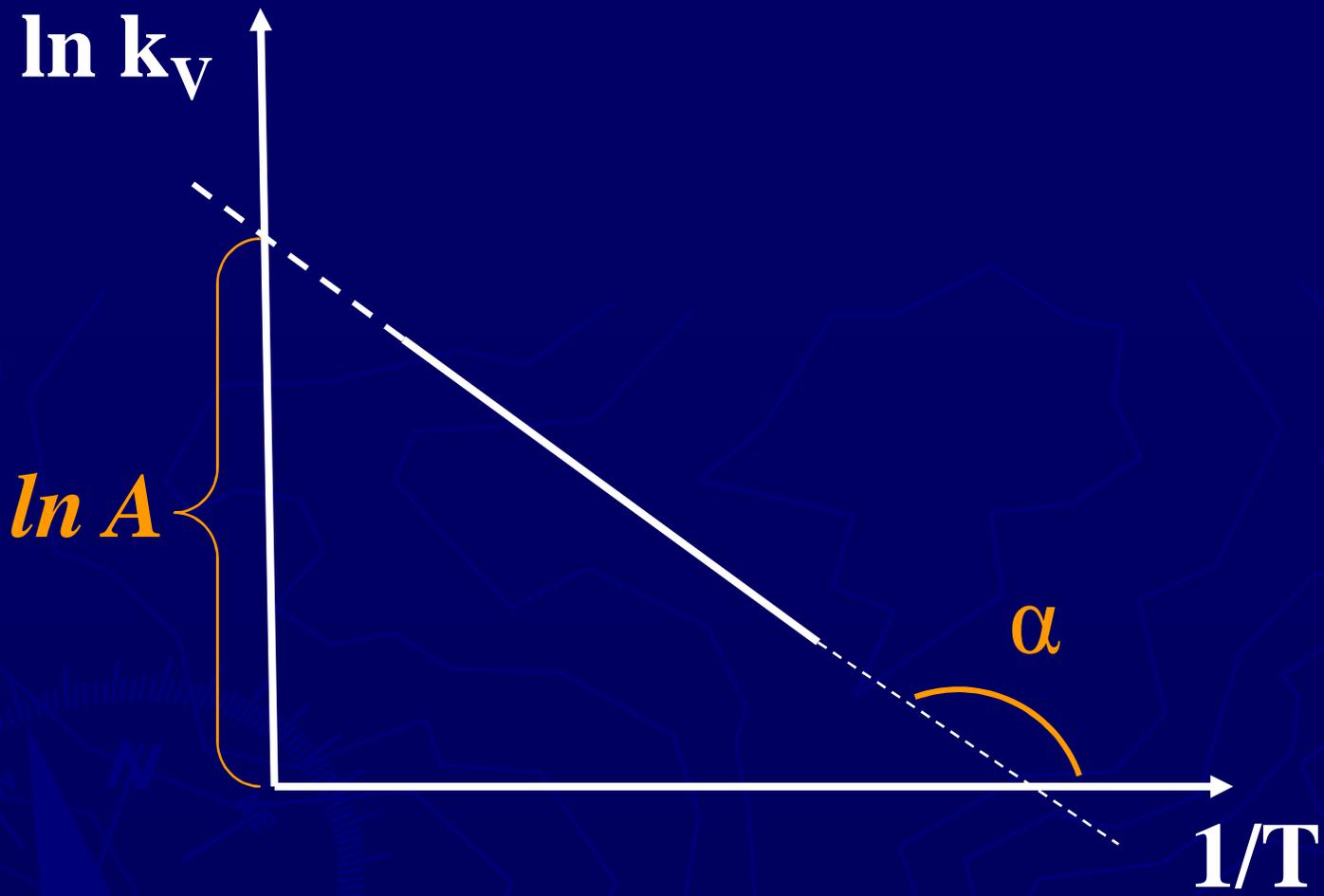
Вывод: ...

Графический метод определения E_a

$$k_v = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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

$$\ln k_v = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = -\operatorname{tg} \alpha \cdot R$$

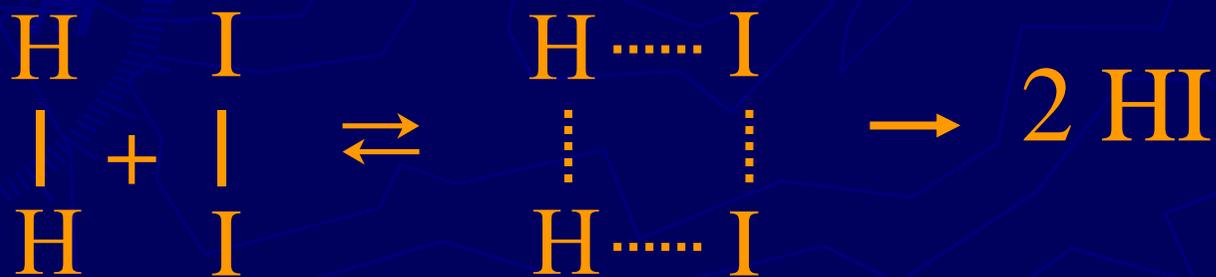
Теория переходного комплекса (1935 г. Эйринг, Эванс, Поляни)



Переходный комплекс

ПК – это.....

Время жизни ПК – 10^{-12} с.



Основные положения ТПК

1. Между концентрацией исходных веществ и концентрацией ПК в реакционной системе устанавливается хим. равновесие

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

2. Количественной характеристикой необратимого разрушения ПК с образованием продуктов реакции служит частота распада ПК
- Р

$$V = [X^{\neq}] \cdot p$$

Скорость хим. р. Частота распада ПК

$$V = K_{\text{х.р.}}^{\neq} \cdot [A] \cdot [B] \cdot p$$



$$V = k_v \cdot [A] \cdot [B]$$

$$k_v \cdot [A] \cdot [B] = p \cdot K_{\text{х.р.}}^{\neq} \cdot [A] \cdot [B]$$

$$k_v = p \cdot K_{\text{х.р.}}^{\neq}$$

Основное ур-е ТПК

Преобразование осн. ур-я ТПК в термодинамическую форму

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_{x.p.}^\ddagger \quad K_{x.p.}^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

$$k_V = p \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

ТПК

$$k_V = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

ТАС

ΔG^\ddagger - стандартное изменение энергии Гиббса при образовании активированного комплекса из частиц реагентов. (Энергия Гиббса активации)

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$



Энтальпия
активации



Энтропия
активации

$$k_v = p \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = p \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

$$k_V = p \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

E_a
↓

Энтальпия
образования ПК

Предэкспонента – А
Энтропия образования ПК

Т.о., ТПК связывает кинетику хим. реакции с термодинамическими характеристиками процесса активации - ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger

$$p e^R \frac{\Delta S^\ddagger}{h} = \frac{k T}{h} e^R \frac{\Delta S^\ddagger}{h}$$

Стерический фактор

Частота распада ПК,
величина обратная
времени жизни ПК, С⁻¹

Предэкспонента определяется изменением энтропии ΔS^\ddagger в процессе образования ПК . Чем больше ΔS^\ddagger , тем больше A , и тем быстрее протекает реакция .

Разупорядочение, разрыхление структуры частиц в процессе активации способствует ускорению реакции.

Изменение структуры реагирующих частиц связано с изменением энергии взаимодействия между атомами, из которых состоят частицы. Энергетические изменения определяются энтальпией активации ΔH^\ddagger .

Увеличение ΔH^\ddagger соответствует увеличению E_a , следовательно, уменьшению скорости реакции.

Катализ и катализаторы

Катализ - это явление изменения V х.р. под влиянием катализаторов

Катализаторы – вещества , изменяющие V х.р., но сохраняющие при этом свой хим. состав и количество.

Ускоряют х.р. – «+» катализаторы

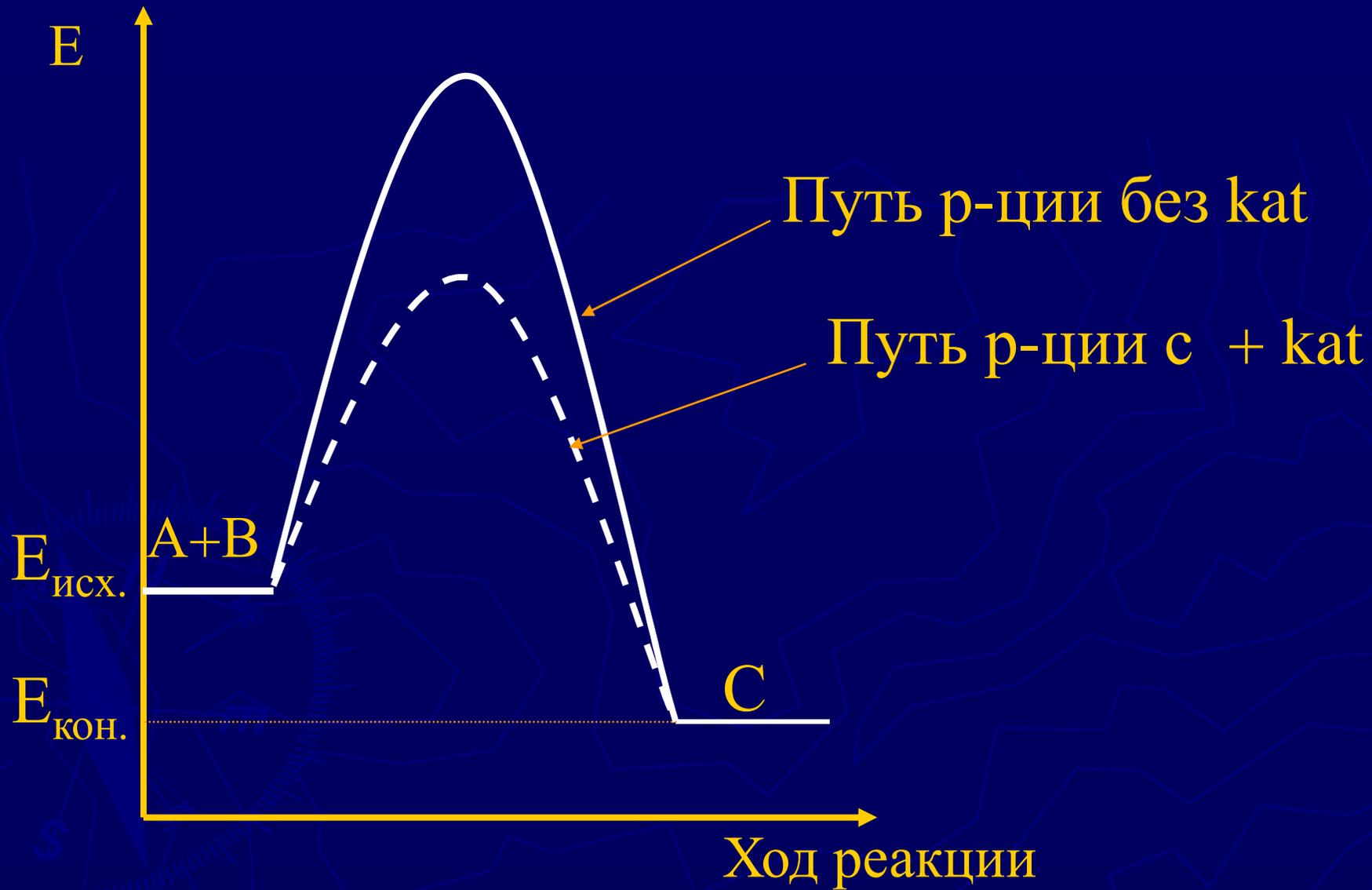
Замедляют х.р. – «-» катализаторы (ингибиторы)

Общий механизм действия катализатора

$$k_v = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

+ kat ↓ E_a

- kat ↑ E_a



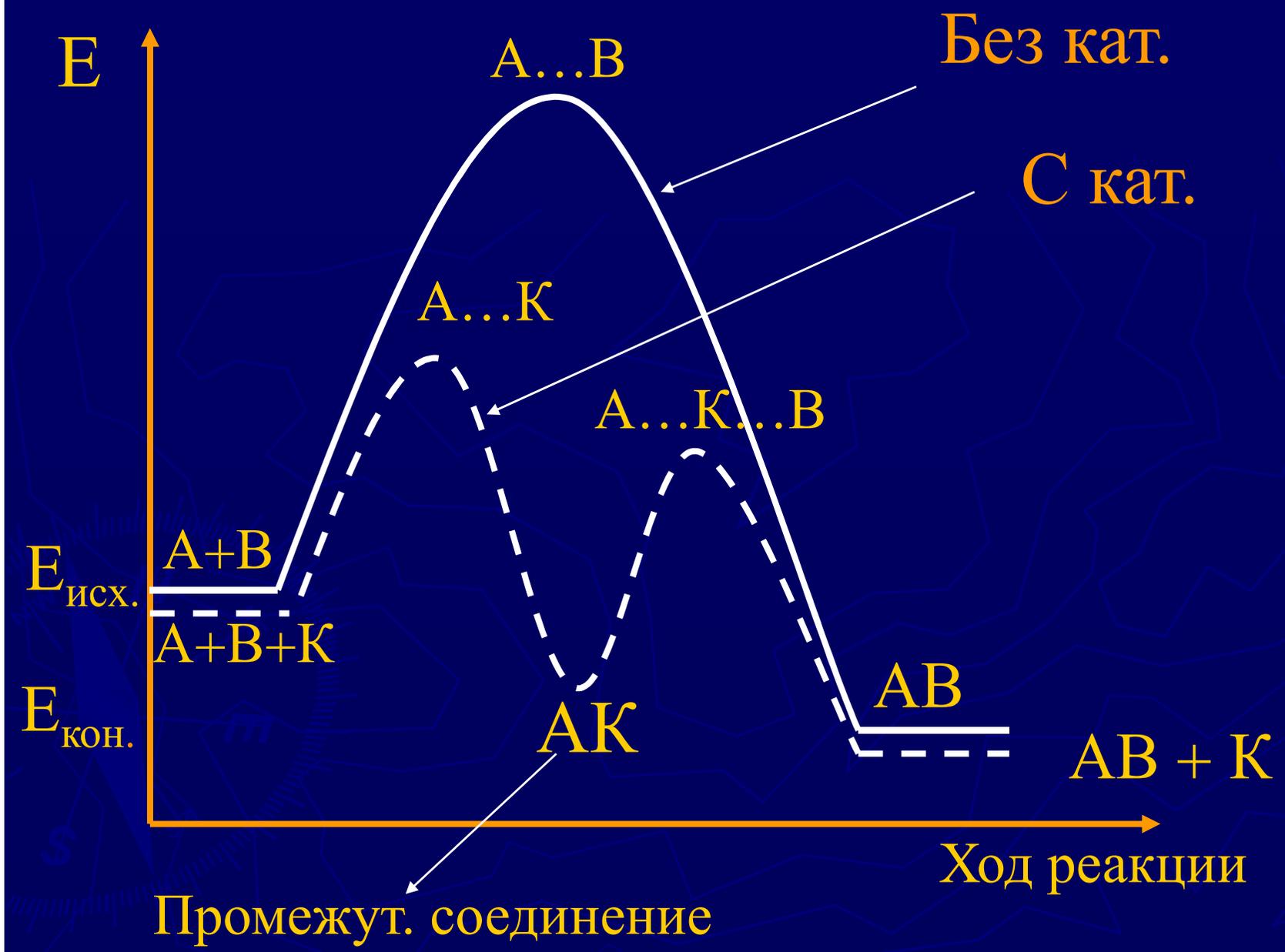
Гомогенный катализ

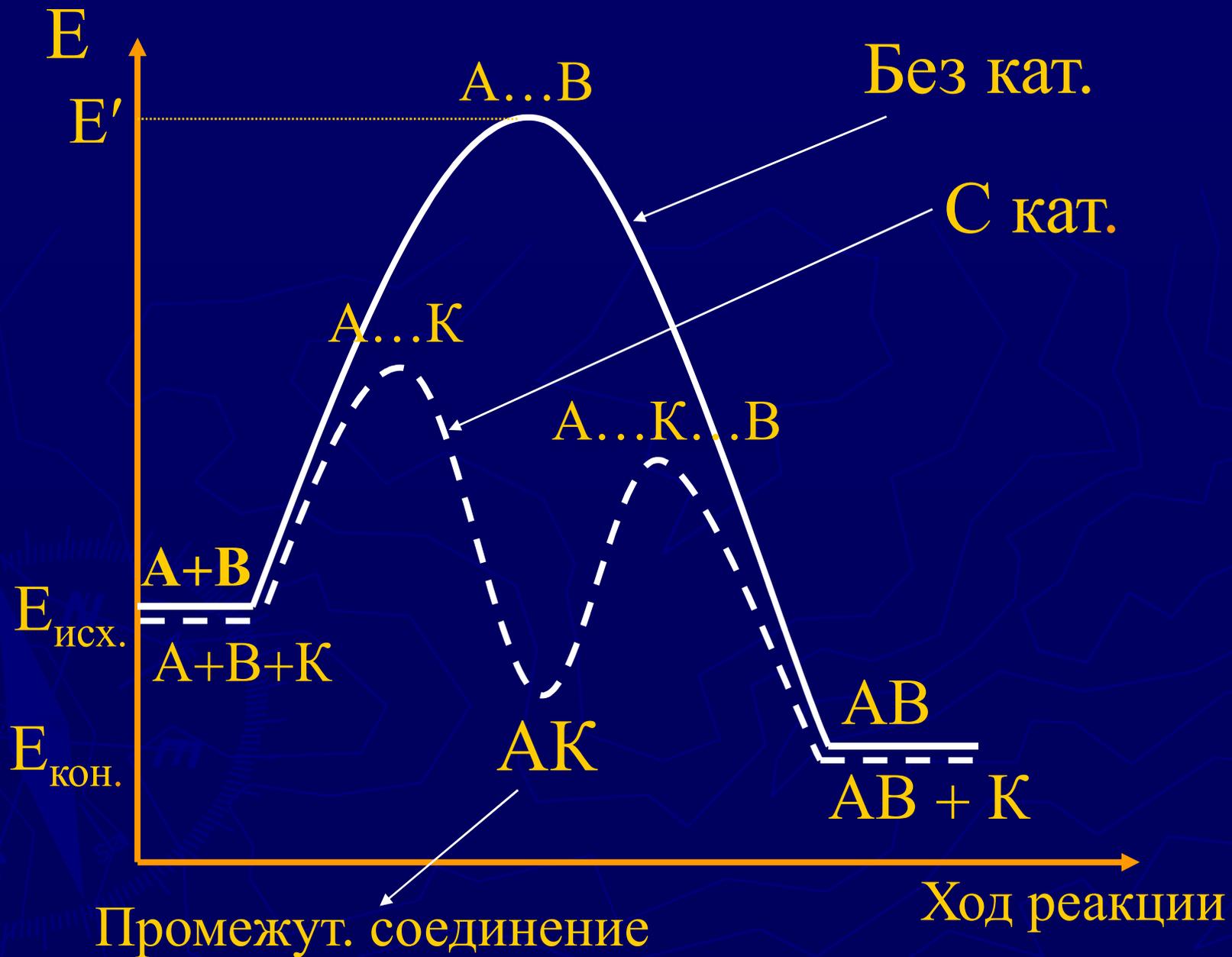


Теория промежуточных соединений
(не путать с ПК!)

Промежуточное соединение – устойчивое
соединение с устойчивыми хим. связями.

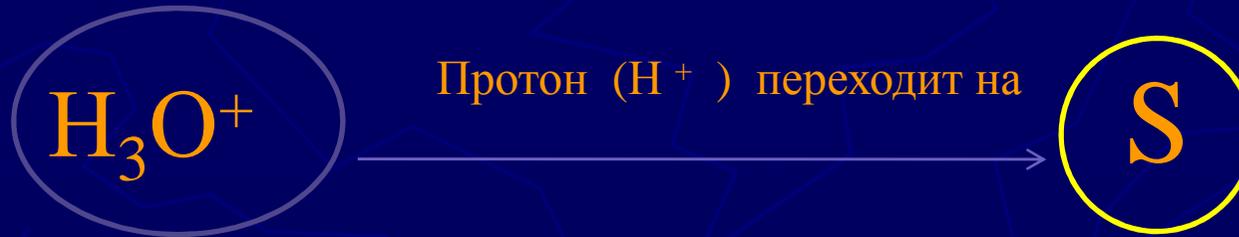






Кислотно-основный катализ.

Это частный случай гомогенного катализа. Современные представления о сущности к.о. катализа базируются на протолитической теории кислот и оснований.



Деформация и ослабление хим. связей на субстрате, что приводит к распаду его на продукт и катализатор.



Металлокомплексный катализ

Это использование для ускорения реакций ионов металлов, которые входят в состав комплексных ионов.

Me^{n+} обладают высокой поляризующей способностью. Хим. взаимодействие облегчается между реагирующими молекулами, координированными около центрального иона металла, за счет поляризации молекул и понижения энергии отдельных связей.

Гетерогенный катализ



Адсорбционная теория катализа

1. Локальное увеличение концентрации исх. веществ на активных центрах катализатора

$\Rightarrow \uparrow V_{\text{х.р.}}$

2. На активных центрах идет ослабление или разрушение хим. связей в молекулах исх. веществ

Биокатализ



Отличительные особенности ферментов от хим. катализаторов

1. Высокая специфичность : «один фермент-
одна реакция»
2. Высочайшая кат. активность фермента



а) без кат.: $E_a = 75$ кДж/моль

б) кат.(Pt): $E_a = 48$ кДж/моль $V \uparrow$ в 20 000 раз

в) фермент – каталаза : $E_a = 23$ кДж/моль
 $V \uparrow$ в $3 \cdot 10^{11}$ раз!

3. V зависит от концентрации

и субстрата и фермента : $\uparrow C_S \Rightarrow \uparrow V$, $\uparrow C_{\text{фер.}} \Rightarrow \uparrow V$,

4. «мягкие» внешние условия : $t \approx 37^\circ \text{C}$,
нормальное P , узкий интервал pH .

Особенности кинетики гетерогенных реакций

1. В кинетические уравнения не входят концентрации реагирующих веществ в твердом агрегатном состоянии:



$$V = k_v \cdot [B]^2 \quad K_{\text{х.р.}} = \frac{[D]^3}{[B]^2}$$

2. V р-ции зависит еще от площади соприкосновения реагирующих фаз, т. е. от дисперсности фаз.

3. В гетерогенных реакциях выделяют стадии:

- Диффузия реагирующих веществ к межфазной пов-ти.
- Хим. реакция.
- Отвод продуктов реакции от межфазной поверхности.

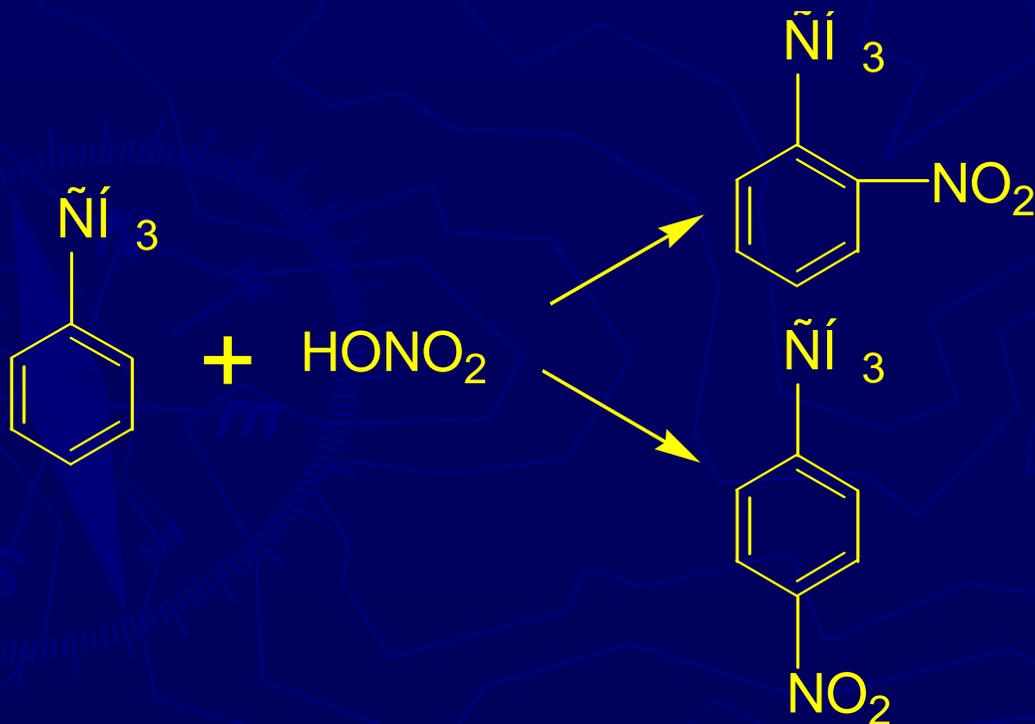
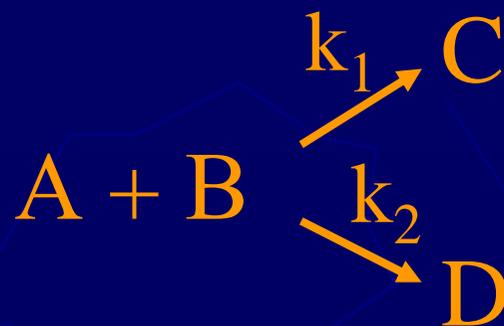
- Диффузионная область

- кинетическая область

- переходная область

Классификация сложных реакций

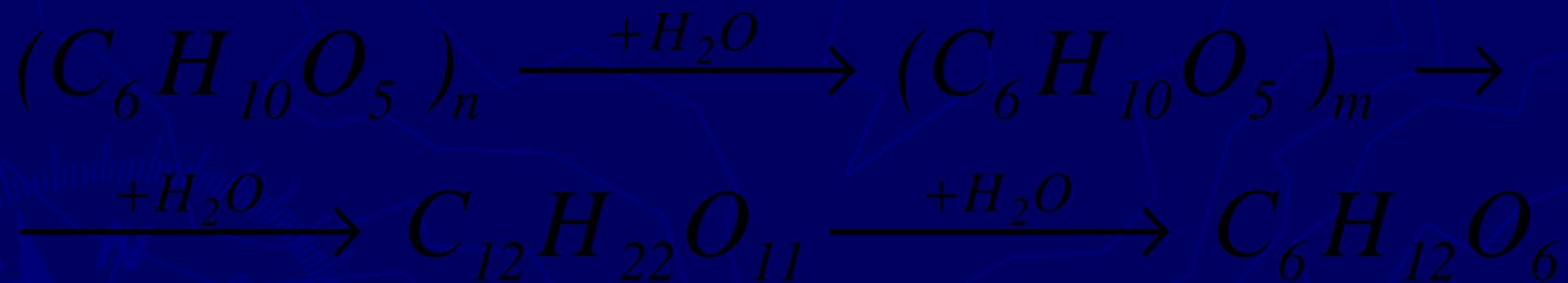
1. Параллельные



2. Последовательные



Гидролиз крахмала:



3. Сопряженные

$A \rightarrow B$ при условии, что $C \rightarrow D$

Синтез белка ($\Delta G > 0$, эндергоническая) идет при гидролизе АТФ ($\Delta G < 0$, экзергоническая)

4. Фотохимические



5. Цепные:

1) Инициирование цепи

2) Развитие цепи

3) Обрыв цепи или рекомбинация радикалов



Квантовый выход фотохимической реакции γ есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.

$$\gamma = \frac{\text{число молекул продуктов реакции}}{\text{число поглощенных квантов энергии.}}$$

В 1817 г Т. Гротгус и У. Дрепер установили **первый закон** фотохимии : фотохимические реакции вызываются только тем излучением, которое поглощается системой.

Соотношение между количеством поглощенной энергии и количеством прореагировавшего вещества было установлено в 1912 году А. Эйнштейном. В виде **второго закона** фотохимии: Каждая молекула или другая частица, участвующая в первичном фотохимическом процессе, поглощает один квант энергии, вызывающей реакцию, или каждый поглощенный квант энергии вызывает активацию одной молекулы.

Если в фотохимическом процессе превращение претерпел 1 моль вещества, то им поглощено $6,02 \cdot 10^{23}$ квантов (фотонов) энергии (U) .

$$U = N_A \cdot E = N_A \cdot h\nu$$

Энергия одного кванта излучения с частотой ν

Во многих случаях число прореагировавших молекул больше или меньше числа поглощенных квантов.

Для количественной характеристики этого отклонения от закона Эйнштейна было введено понятие квантовый выход (γ)