

1. Скорость химической реакции. Основной постулат химической кинетики (закон действующих масс).

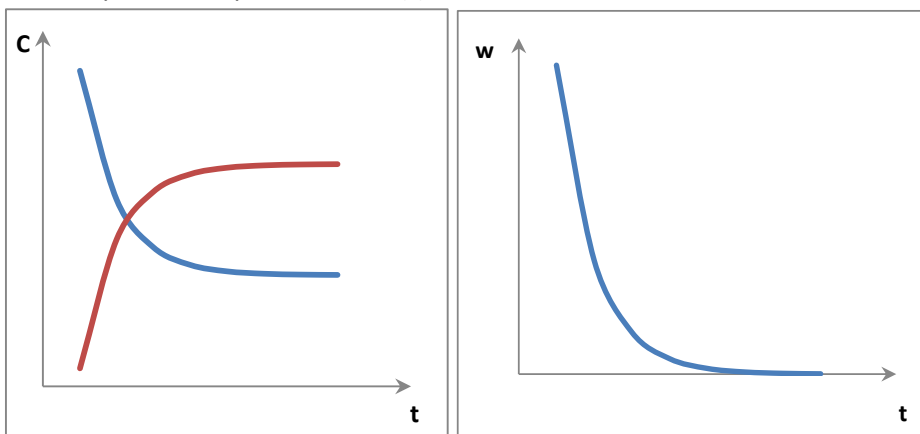
Скорость химической реакции: $\bar{w}_i = -\frac{1}{V} \frac{\Delta N_i}{\Delta t}$, $w_i = -\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}$

Это изменение концентрации вещества в единице времени в единицу объёма. Знак "минус" стоит потому, что скорость химической реакции мы определяем по изменению концентрации исходных веществ. Более обобщённое выражение:

$$\bar{w}_i = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, w_i = \pm \frac{dC}{dt}$$

Скорость химической реакции можно определять как по любому из исходных веществ, так и по любому из продуктов реакции.

Для определения скорости химических реакций можно получать *кинетические кривые*, определяющие зависимость концентрации от времени [$c_i = f(t)$]



Если мы строим кинетические кривые, то мы должны установить постоянную температуру (термостатировать), и через некоторое время провести химический анализ проб или, если реакция протекает быстро и со взрывом, использовать физические методы контроля.

Основной постулат химической кинетики

Разработан в начале XIX века Бертолле. Он пришёл к выводу, что скорость химической реакции зависит от действующей массы веществ. Предложил "силу" химического взаимодействия, выраженную следующей формулой:

$w = k C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}$ - основной закон химической кинетики (закон действующих масс)

$$w = k \prod C_i^{\nu_i}$$

k - константа скорости (удельная скорость), C_i - молярная концентрация вещества, ν_i - порядок реакции по веществу.

Очень редко порядок реакции равен стехиометрическому коэффициенту. Он равен ему, если реакция идёт по элементарному механизму.

2. Порядок и молекулярность реакции. Методы определения порядка и константы скорости реакции.

$$w = k \prod C_i^{\nu_i}$$

k - константа скорости (удельная скорость), C_i - молярная концентрация вещества, ν_i - порядок реакции по веществу.

Очень редко порядок реакции равен стехиометрическому коэффициенту. Он равен ему, если реакция идёт по элементарному механизму.

Для реакции $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

$$w_{HBr} = k[H_2][Br_2]$$
$$w_{HBr} = k[H_2]^a[Br_2]^b$$

$$w_1 = k[H_2]^x[Br_2]^y$$
$$w_2 = k[H_2]^x[Br_2]^y$$
$$n = a + b = 3/2$$

$$x = a$$
$$y = b$$

Существуют мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Молекулярность - это число молекул, участвующих в данном химическом превращении. К мономолекулярным реакциям относятся, например, реакции изомеризации. Реакция может быть разделена на несколько элементарных актов (стадий). Только для элементарных стадий суммарный порядок реакции совпадает с молекулярностью реакции.

Методы определения порядка реакции

Методы определения порядка подразделяют на интегральные и дифференциальные.

К *интегральным методам* относятся метод подстановки, метод Оствальда-Нойеса и метод полупревращения.

Метод подстановки заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения для реакций целых порядков (от нулевого до третьего) и рассчитывают константу скорости. Если для

выбранного порядка рассчитанные значения k приближенно постоянны (с учетом разброса экспериментальных данных), то изучаемая реакция имеет данный порядок. Если же рассчитанные значения константы скорости систематически возрастают или убывают, то расчет повторяют для другого порядка. Если ни одно из кинетических уравнений не дает удовлетворительного результата, т.е. порядок реакции не является целым, это означает, что реакция описывается более сложным кинетическим уравнением.

Графический вариант метода подстановки заключается в представлении экспериментальных данных в соответствующих координатах для целых порядков.

Для 0 порядка: $[A] = [A]_0 - kt$

Для 1 порядка: $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

Для 2 порядка: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Для 3 порядка: $\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt$

Если в координатах, соответствующих одному из порядков, получается линейная зависимость от времени, то изучаемая реакция имеет данный порядок. Одновременно из тангенса угла наклона прямой в этом случае можно получить значение константы скорости.

Частным случаем метода Оствальда – Нойеса является метод определения порядка реакции *по периоду полупревращения*

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}$$

К дифференциальным методам относится *метод Вант-Гоффа*. Записав уравнение основного постулата химической кинетики в виде $r = k[A]^n$, после логарифмирования получим

$$\ln r = \ln k + n \ln [A].$$

Соответственно, из двух значений скорости реакции при двух концентрациях можно определить порядок реакции:

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln([A]_2/[A]_1)}$$

Если кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

то для определения порядка реакции по каждому из веществ используют *метод изолирования Оствальда*, или метод понижения порядка реакции. Суть метода состоит в том, что зависимость скорости реакции от начальной концентрации одного из реагентов (например, А) изучают при большом избытке второго реагента. В таком случае концентрация реагента В в течение реакции остается практически постоянной, и кинетическое уравнение приобретает вид

$$r = k^* [A]^\alpha$$

где $k^* = k[B]^\beta$.

Порядок реакции α по веществу А находят одним из рассмотренных выше методов. Затем аналогичным образом определяют порядок реакции β по веществу В.

3. Возможность использования кинетических уравнений формальной кинетики для исследования биологических процессов на примере фармакокинетики. Константа элиминации и время полувыведения в фармакокинетики.

Фармакокинетика - это медико-биологическая дисциплина, изучающая кинетические закономерности распределения лекарств в организме. Основная задача фармакокинетики - количественное описание с помощью кинетических уравнений протекания во времени процессов всасывания, распределения и метаболизма лекарства.

Простейшей моделью организма с введённым лекарством является сосуд с раствором этого лекарства объёмом 7-8 л с одной полупроницаемой стенкой, которая пропускает лекарство и не пропускает растворитель.

Скорость выведения препарата пропорциональна его массе:

$$\frac{dm}{dt} = -k_e m$$

$$m = m_0 e^{-k_e m}$$

k_e – константа элиминации. Является характеристикой препарата ($10^{-3} \div 10^{-5} \text{ c}^{-1}$).

Время полувыведения:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_e}, \quad \tau_{1/2} \sim 10^2 \div 10^5 \text{ c}$$

Из времени полувыведения определяется дозировка препарата.

4. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, определение ее из экспериментальных данных.

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, т.к. при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения – правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при нагревании на 10 °С скорость большинства химических реакций увеличивается в $2 \div 4$ раза.

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}$$

где γ – температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2 \div 4$).

Правило Вант-Гоффа довольно грубо описывает экспериментальные данные и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Уравнение Аррениуса:

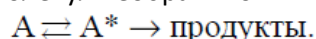
$$k(T) = A \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right]$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Это уравнение содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию: A – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A – энергия активации, которую можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию, характеризующую высоту энергетического барьера на пути реакции.

Энергия активации также не зависит от температуры. Экспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса можно интерпретировать, как долю молекул, энергия которых превышает E_A при температуре T .

Рассмотрим вывод этого уравнения на примере реакции первого порядка: $A \rightarrow$ продукты. Аррениус предположил, что в реакцию вступают не все молекулы, а только активные (A^*), причем между активными и обычными молекулами существует равновесие, а продукты образуются из активных молекул необратимо:



Активные молекулы образуются из обычных при поглощении энергии E_A . Константа скорости превращения активных молекул в продукты (обозначим ее k_2), по Аррениусу, не зависит от температуры. Роль температуры, таким образом, сводится только к сдвигу равновесия $A \rightleftharpoons A^*$ в ту или иную сторону.

Скорость реакции определяется концентрацией активных молекул:

$$r = k_2[A^*]$$

В условиях равновесия между A и A^* эту концентрацию можно выразить через константу равновесия:

$$[A^*] = K_c[A].$$

Подставляя это в предыдущее уравнение, получаем, что эффективная константа скорости k в кинетическом уравнении $r = k[A]$ равна:

$$k = K_c k_2.$$

С учетом того, что k_2 – величина постоянная, температурная зависимость константы скорости определяется уравнением изохоры Вант-Гоффа для константы равновесия:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

где ΔU – тепловой эффект реакции активации $A \rightarrow A^*$ при постоянном объеме, который и называют энергией активации.

Интегрируя это выражение и обозначая $\Delta U = E_A$, получаем уравнение Аррениуса.

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Из уравнения Аррениуса следует:

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

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого уравнение записывают в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

и представляют зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln k - 1/T$. Тангенс угла наклона полученной прямой равен $-E_A/R$.

Часто полезно использовать дифференциальную форму уравнения Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_A}{RT^2}$$

Это соотношение позволяет установить связь между энергией активации прямой и обратной реакций и изменением внутренней энергии или энтальпии. Для этого в уравнении изохоры реакции выразим константу равновесия как отношение констант прямой и обратной реакций:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

Тогда

$$\frac{d \ln K_c}{dt} = \frac{d \ln k_1}{dt} - \frac{d \ln k_2}{dt} = \frac{E_A^1}{RT^2} - \frac{E_A^2}{RT^2} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

$$E_A^1 - E_A^2 = \Delta U = \Delta H$$

5. Простые и сложные химические реакции. Кинетические уравнения простых реакций нулевого, первого и второго порядков.

Для простых реакций первого порядка, идущих в одну химическую стадию, скорость химической реакции:

$$w = kc^1 = -\frac{dc}{dt} = kc$$

Решая это дифференциальное уравнение методом разделения переменных, получаем

$$c = c_0 e^{-k_1 t} = c_0 e^{-t/\tau},$$

где c_0 - начальная концентрация, $\tau = 1/k$ - характеристическое время.

В логарифмической форме интегральное выражение выглядит так:

$$\ln c_0/c = k_1 t$$

Константа скорости не зависит от концентрации, её размерность - c^{-1}

Если $c = c_0/2$, то $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ - время полупревращения, не зависит от c_0 для реакций первого порядка.

К реакциям первого порядка относятся: крекинг, радиоактивный распад, диссоциация.

Для реакций второго порядка

$$w = -\frac{dc}{dt} = k_2 c_1 c_2, \quad k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{c_2^0 - c_1^0} \ln \frac{c_2 c_1^0}{c_2^0 c_1}$$

Если $c_2^0 = c_1^0$, то $k_2 t = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$, $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_0}$.

Реакции второго порядка: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, щелочной гидролиз сложных эфиров.

В реакциях нулевого порядка скорость реакции от концентрации не зависит

$$w = k_0, \quad c_0 - c = k_0 t, \quad \tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k_0}$$

К этому типу относятся фотохимические и гетерогенные реакции.

Для реакций n -го порядка, если все реагенты присутствуют в равных количествах и взаимодействуют в эквимольных соотношениях

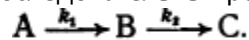
$$w = -\frac{dc}{dt} = k_n c^n, \quad \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) = k_n t, \quad \tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)c_0^{n-1} k_n}$$

6. Сложные реакции и их классификация. Анализ кинетических кривых последовательных реакций первого порядка.

Реакции называются *сложными*, если расходование исходных веществ и образование продуктов реакции происходят в несколько элементарных стадий, протекающих одновременно или последовательно. При этом некоторые стадии проходят с участием веществ, не являющихся ни исходными веществами, ни продуктами реакции (*промежуточные вещества*).

При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют принцип независимости химических реакций: если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.

Рассмотрим сложную реакцию, состоящую из двух последовательных реакций первого порядка:



Обозначим текущие концентрации А, В и С через x , y и z соответственно. Пользуясь основным постулатом химической кинетики, запишем систему кинетических уравнений:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x, \quad (3.23)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y \quad \text{или} \quad \frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 x, \quad (3.24)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2 y \quad (3.25)$$

с начальными условиями: $t = 0$, $x = a$, $y = 0$ и $z = 0$. Мы получили систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами.

Решим уравнение (3.23):

$$[A] = x = a e^{-k_1 t}$$

и подставим полученное выражение в уравнение (3.24):

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 a e^{-k_1 t}.$$

Общее решение этого линейного дифференциального уравнения можно представить как сумму общего решения соответствующего однородного уравнения

$$\frac{dY}{dt} + k_2 Y = 0$$

и частного решения неоднородного уравнения y :

$$y = Y + \bar{y},$$

Решение однородного уравнения аналогично решению уравнения (3.23):

$$Y = \alpha e^{-k_2 t},$$

где α — постоянная интегрирования. Частное решение неоднородного уравнения ищем в виде

$$\bar{y} = \beta e^{-k_1 t}.$$

Подставив \bar{y} в $\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 a e^{-k_1 t}$, после сокращения на $\exp(-k_1 t)$ получим

$$-\beta k_1 + \beta k_2 = k_1 a,$$

откуда

$$\beta = k_1 a / (k_2 - k_1).$$

Итак,

$$\bar{y} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t},$$

а общее решение уравнения будет следующим:

$$y = \alpha e^{-k_2 t} + \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}.$$

Используя начальные условия, найдем постоянную интегрирования:

$$\alpha = -\frac{k_1 a}{k_2 - k_1}.$$

Таким образом, концентрация В равна

$$[B] = y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Подставляя это в (3.25) и интегрируя, получим концентрацию продукта реакции С:

$$\begin{aligned} [C] = z &= \int_0^t k_2 y d\tau = \frac{k_1 k_2 a}{k_2 - k_1} \left[\int_0^t e^{-k_1 \tau} d\tau - \int_0^t e^{-k_2 \tau} d\tau \right] = \\ &= \frac{k_1 k_2 a}{k_2 - k_1} \left[-\frac{1}{k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 \tau} \right]_0^t. \end{aligned}$$

Вынося за скобку множитель $(k_2 - k_1)/k_1 k_2$ и подставляя пределы интегрирования, найдем, что

$$[C] = z = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

Концентрация промежуточного вещества В проходит через максимум, условия которого можно найти, исходя из необходимого требования экстремума $dy/dt = 0$. Продифференцируем уравнение для [B] и приравняем производную к нулю:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0.$$

Это условие выполняется, если

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}.$$

Логарифмируя это уравнение и решая его относительно t , получим

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

С точки зрения химической кинетики интересно установить зависимость y_{\max} и t_{\max} от отношения констант скорости k_2/k_1 .

Подставляя выражение для t_{\max} в выражение для [B], найдем

$$\begin{aligned} y_{\max} &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left\{ \exp \left[-k_1 \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \right] - \exp \left[-k_2 \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \right] \right\} = \\ &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-k_1/(k_2 - k_1)} - \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-k_2/(k_2 - k_1)} \right]. \end{aligned}$$

Вынося второй член за квадратные скобки, получим

$$y_{\max} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-k_1/(k_2 - k_1)} \left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right).$$

Обозначим k_2/k_1 через ξ , тогда

$$y_{\max} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\frac{k_2/k_1}{k_2/k_1 - 1}} = a \xi^{\xi/(1-\xi)}.$$

Таким образом, максимум концентрации промежуточного вещества В зависит от отношения констант скорости k_2/k_1 .

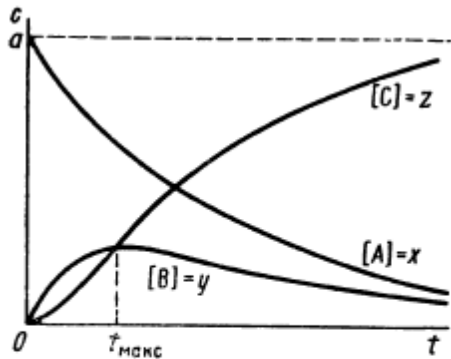


Рис. 3.2. Зависимость x , y и z от времени в последовательных реакциях первого порядка

Следовательно,

$$t_{\text{пер}} = t_{\text{макс}} = \frac{\ln [k_2/k_1]}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \xi}{k_1 (\xi - 1)}$$

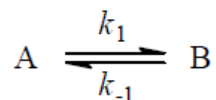
Рассмотрим предел $t_{\text{макс}} = t_{\text{пер}}$ при $\xi \rightarrow \infty$. Чтобы разрешить неопределенность ∞/∞ , воспользуемся правилом Лопиталья:

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} t_{\text{макс}} = \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{\ln \xi}{\xi - 1} = \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1/\xi}{1} = 0.$$

Таким образом, максимум концентрации промежуточного вещества В с возрастанием k_2/k_1 не только уменьшается, как было показано выше, но и смещается к началу координат. Очевидно, что по мере увеличения отношения констант кривая $y(t)$ приближается к оси абсцисс и производная dy/dt все больше приближается к нулю.

7. Обратимые реакции как частный случай последовательных реакций. Кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка.

Обратимые реакции можно рассматривать как частный случай последовательных реакций, когда продукт прямой реакции является субстратом обратной, т. е. если реакцию $S \rightleftharpoons P$ представить в две стадии: $S \rightarrow P$ и $P \rightarrow S$



Закон действующих масс записывается следующим образом:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

Если начальные концентрации веществ А и В обозначить, соответственно, а и b и ввести степень превращения x ($[A] = a - x$, $[B] = b + x$), то кинетическое уравнение приобретает вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x)$$

Решение этого уравнения можно выразить через степень превращения, соответствующую достижению равновесия:

$$x = x_{\infty} (1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t])$$

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}$$

где x_{∞} определяется условием равенства скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

откуда следует:

$$x_{\infty} = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}$$

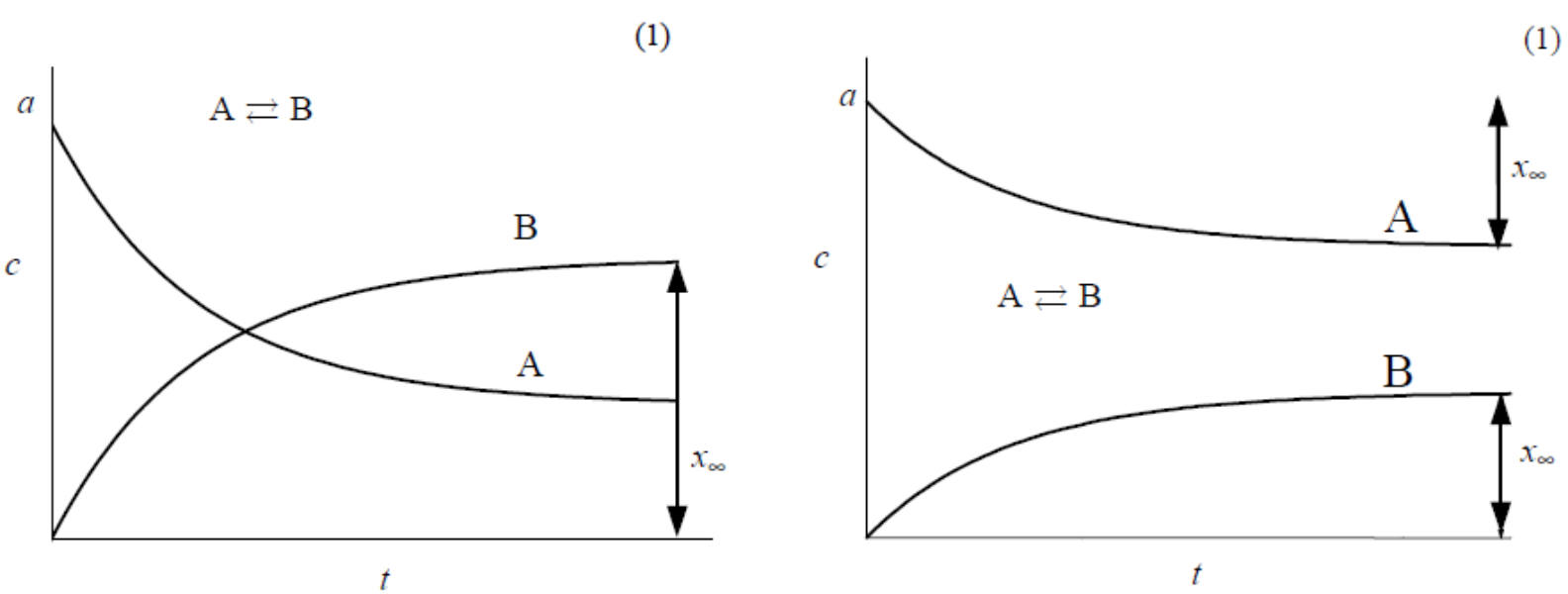
При $t \rightarrow \infty$ наступает равновесие, которое характеризуется константой:

$$K = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Можно показать, что $\lim_{\xi \rightarrow \infty} y_{\text{макс}} = 0$ и $\lim_{\xi \rightarrow 0} y_{\text{макс}} = a$. Эти соотношения имеют четкий физический смысл: если скорость образования промежуточного вещества значительно больше скорости его расхода, то $y_{\text{макс}}$ приближается к концентрации исходного вещества. Если же скорость образования промежуточного вещества мала по сравнению со скоростью его расхода, то $y_{\text{макс}}$ близка к нулю. Как видно из рис. 3.2, скорость образования продукта реакции С со временем постепенно увеличивается до какой-то предельной величины, а затем начинает уменьшаться. Это означает, что кривая зависимости $y(t)$ имеет перегиб. Используя необходимое условие перегиба и уравнение (3.25), запишем

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = k_2 \frac{dy}{dt} = 0,$$

т. е. $d^2 z/dt^2$ обращается в нуль при том же значении t , что и производная dy/dt .



Для суммы констант скорости из уравнения $x = x_{\infty} (1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t])$ найдем, что

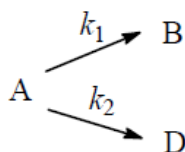
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \right)$$

Из этого соотношения и уравнения для K_c можно определить константы k_1 и k_2 :

$$k_1 = \frac{K_c}{t(K_c + 1)} \ln \left(\frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \right)$$

$$k_2 = \frac{1}{t(K_c + 1)} \ln \left(\frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \right)$$

8. Параллельные (конкурирующие) реакции первого порядка. Анализ кинетических кривых для двух параллельных реакций первого порядка.



Кинетическое уравнение записывается с учетом принципа независимости:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)$$

Решение этого уравнения записывается так же, как и для одной реакции первого порядка:

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{a}{a - x},$$

$$[A] = a - x = a \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

Для параллельных реакций в любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется константами скорости элементарных стадий:

$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Для определения констант скорости k_1 и k_2 рассмотрим кинетические уравнения

$$\frac{dx_B}{dt} = k_1(a - x) \quad \text{и} \quad \frac{dx_C}{dt} = k_2(a - x)$$

Разделив первое уравнение на второе, после интегрирования получим

$$\frac{x_B}{x_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

Таким образом, определив на опыте отношение концентраций B и C, найдем отношение констант k_1/k_2 , которое в сочетании с уравнением для суммы констант дает возможность рассчитать k_1 и k_2 .

Зная отношение x_B/x_C , получим зависимость x_B и x_C от времени:

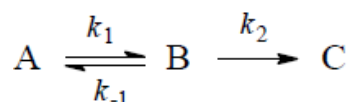
$$x_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x = \frac{ak_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$x_C = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x = \frac{ak_2}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}].$$

9. Приближенные методы химической кинетики. Квазиравновесное приближение.

Для большинства сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, кинетические уравнения обычно настолько сложны, что их можно точно решить только численным интегрированием. В то же время, разные константы скорости, входящие в эти уравнения, обычно отличаются друг от друга на много порядков, что позволяет при решении кинетических уравнений использовать приближенные методы.

Квазиравновесное приближение применяют в том случае, когда равновесие в обратимой реакции быстро устанавливается и медленно разрушается. Для схемы



это означает, что $k_2 \ll k_{-1}$. Тогда концентрацию промежуточного продукта В можно выразить через константу равновесия:

$$[B] = K \cdot [A] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A]$$

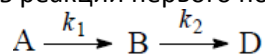
Скорость реакции равна:

$$r = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [A]$$

Это уравнение показывает, что суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту, причем эффективная константа скорости содержит константы скорости всех элементарных стадий.

10. Приближенные методы химической кинетики. Квазистационарное приближение.

Рассмотрим в качестве примера последовательность реакций первого порядка:



для которой $k_2 \gg k_1$. Учитывая соотношение между константами скорости, точное решение системы кинетических уравнений можно привести к упрощенному виду:

$$\begin{cases} [A] = a \exp(-k_1 t) \\ [B] \approx a \frac{k_1}{k_2} \exp(-k_1 t) \\ [D] = a - [A] - [B] \end{cases}$$

Из этого приближенного решения следуют два важных вывода. Во-первых, зависимость от времени всех веществ определяется только одной константой скорости k_1 . Это означает, что кинетика всего процесса определяется скоростью самой медленной его стадии, которая характеризуется наименьшей константой скорости. Это утверждение называется *принципом лимитирующей стадии*.

Во-вторых, рассмотрим в приближении скорости отдельных стадий:

$$r_1 = k_1 [A] = k_1 a \exp(-k_1 t)$$

$$r_2 = k_2 [B] = k_1 a \exp(-k_1 t)$$

Очевидно, что $r_1 = r_2$, то есть мы снова убеждаемся, что при наличии лимитирующей стадии ее скорость определяет общую скорость всей реакции.

Из вышеизложенного следует, что скорость образования промежуточного вещества В почти равна скорости его расходования, то есть концентрация В во время реакции практически не изменяется.

$$d[B] / dt \approx 0$$

С другой стороны, согласно приближенному решению, при $k_1 \ll k_2$ концентрация В в любой момент времени очень мала, следовательно, мала и скорость ее изменения. В этих условиях концентрацию промежуточного вещества считают *квазистационарной*.

11. Теория активных столкновений. Физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса в рамках теории активных столкновений.

В теории активных столкновений (ТАС) скорость бимолекулярной реакции связывают с числом столкновений реагирующих частиц в единицу времени в единице объема. Предполагается, что столкновение приводит к реакции, если выполняются два условия:

- 1) поступательная энергия относительного движения частиц превышает энергию активации E_A ;
- 2) частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

Из формул ТАС следует, что температурная зависимость константы скорости имеет вид:

$$k(T) \sim T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Согласно ТАС, предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры. Опытная, или аррениусовская, энергия активации $E_{оп}$, определяемая по уравнению

$$E_{оп} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

связана с истинной энергией активации E_A соотношением:

$$E_{оп} = E_A + \frac{RT}{2}$$

$$E_A = E_{оп} - \frac{RT}{2}$$

Используя формулу выше, перепишем уравнение Траутца-Льюиса:

$$k = P \cdot N_A \cdot z_0 \cdot e^{-\frac{E_{оп}-RT/2}{RT}} = P \cdot N_A \cdot z_0 \cdot e^{-\frac{RT/2}{RT}} \cdot e^{-\frac{E_{оп}}{RT}} = P \cdot N_A \cdot z_0 \cdot e^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_{оп}}{RT}}$$

Следовательно, предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса выражается как:

$$A = P \cdot N_A \cdot z_0 \cdot \sqrt{e}$$

12. Применение ТАС к бимолекулярным и мономолекулярным реакциям. Понятие о стерическом множителе.

В кинетической теории газов получено выражение для числа двойных столкновений молекул X с молекулами Y в единицу времени в единице объема:

$$Z_{XY} = \sigma \cdot \left\{ \frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} \right) \right\}^{1/2} n_X n_Y$$

где σ – сечение столкновения (имеет размерность площади), M_X и M_Y – молярные массы веществ, T – температура, n_X и n_Y – число молекул в единице объема. Если между молекулами газа нет взаимодействия и молекулы считаются твердыми сферами, то сечение столкновения выражается через радиусы молекул:

$$\sigma = \pi(r_X + r_Y)^2$$

Число столкновений при $n_X = n_Y = 1$ называют частотой столкновений z_0 :

$$z_0 = (r_X + r_Y)^2 \cdot \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} \right) \right\}^{1/2}$$

Число столкновений между одинаковыми частицами Z_{XX} можно вывести, если положить в формулах выше $r_X = r_Y = r$, $M_X = M_Y = M$, $n_X = n_Y = n$ и добавить множитель $1/2$, чтобы не считать каждое столкновение дважды:

$$Z_{XX} = 8r_X^2 \cdot \left\{ \frac{\pi RT}{M_X} \right\}^{1/2} n_X^2$$

Соответствующая частота столкновений между одинаковыми молекулами:

$$z_0 = 8r_X^2 \cdot \left\{ \frac{\pi RT}{M_X} \right\}^{1/2}$$

Вероятность того, что при столкновении энергия поступательного движения частиц превысит энергию активации E_A , составляет $\exp(-E_A/RT)$. Необходимость правильной пространственной ориентации частиц при столкновении учитывают с помощью стерического множителя P . Эта величина представляет собой константу, характерную для данной реакции. Для большинства реакций стерический множитель меньше 1. Окончательное выражение для скорости бимолекулярной реакции в рамках теории активных столкновений:

$$r = P \cdot Z \cdot N_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

где P – стерический множитель, Z – число столкновений, N_A – постоянная Авогадро, E_A – энергия активации.

Поскольку число столкновений пропорционально произведению числа частиц в единице объема, то бимолекулярная реакция является реакцией второго порядка:

$$r = k c_X c_Y$$

Сравнивая выражения для скорости реакции и учитывая, что $c_i = n_i / N_A$, находим выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k(T) = P \cdot N_A \cdot z_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Это уравнение называют *уравнением Траутца-Льюиса*.

Понимание природы стерического множителя даёт термодинамическое рассмотрение для обратимой бимолекулярной реакции: $A + B \rightleftharpoons C + D$.

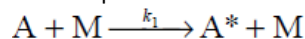
$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot e^{\frac{E_1-E_2}{RT}} = \frac{P_1}{P_2} \cdot e^{\frac{\Delta U}{RT}}$$

То описание возможно, когда $z_{01} = z_{02}$, т. е. $d_{AB} \cong d_{CD}$, $\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} = \frac{1}{M_C} + \frac{1}{M_D}$. Но

$$K_c = e^{-\frac{\Delta F}{RT}} = e^{-\frac{\Delta U}{RT}} \cdot e^{\frac{S}{R}}$$

То есть соотношение $\frac{P_1}{P_2}$ связано с изменением энтропии для реакции.

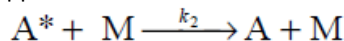
Мономолекулярные реакции в рамках ТАС описывают с помощью *схемы Линдемана*, согласно которой источником активации молекул служат столкновения с любыми частицами:



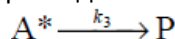
где M – молекула продукта, инертного газа или другая молекула реагента. Предполагается, что константа скорости k_1 не зависит от энергии. Для расчета k_1 используют теорию активных столкновений:

$$k_1 = z_0 N_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Активные молекулы A^* дезактивируются при каждом столкновении:



Константу скорости k_2 также полагают не зависящей от энергии и рассчитывают по формуле $k(T) = P \cdot N_A \cdot z_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$ с $E_A = 0$. Между активацией молекулы и ее мономолекулярным распадом



существует временная задержка, необходимая для внутримолекулярного перераспределения энергии. Константа скорости k_3 не зависит от энергии A^* .

Применяя к схеме Линдемана принцип квазистационарных концентраций, находим выражение для скорости мономолекулярной реакции:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_2[A^*][M] - k_3[A] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_2[M] + k_3}$$

$$r = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [M][A]}{k_2[M] + k_3}$$

При высоких давлениях, когда $k_2[M] \gg k_3$ это выражение приобретает вид:

$$r_\infty = \left(\frac{k_1 k_3}{k_2}\right)[A] = k_\infty[A]$$

и описывает кинетику реакции первого порядка. При низких давлениях: $k_2[M] \ll k_3$, когда дезактивацией молекул можно пренебречь и все активированные молекулы вступают в реакцию,

$$r = k_1[M][A]$$

Реакция имеет общий второй порядок, а ее скорость определяется скоростью активации молекул при столкновениях.

В общем случае эффективная константа скорости первого порядка

$$k_1 = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 [M] + k_3}$$

зависит от общей концентрации частиц в системе и возрастает при увеличении концентрации от $k_1 = k_1[M]$ при низких концентрациях до k_∞ при высоких.

Таким образом, схема Линдемана предсказывает возрастание эффективной константы скорости первого порядка и изменение порядка мономолекулярной реакции со второго на первый при увеличении концентрации частиц. Считается, что переход от второго порядка к первому происходит, когда константа скорости составляет половину от максимально возможной:

$$k_1 = \frac{1}{2} k_\infty = \frac{1}{2} \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

Это имеет место при концентрации

$$[M]_{1/2} = \frac{k_3}{k_2} = \frac{k_\infty}{k_1}$$

13. Поверхность и кривые потенциальной энергии. Координата пути реакции.

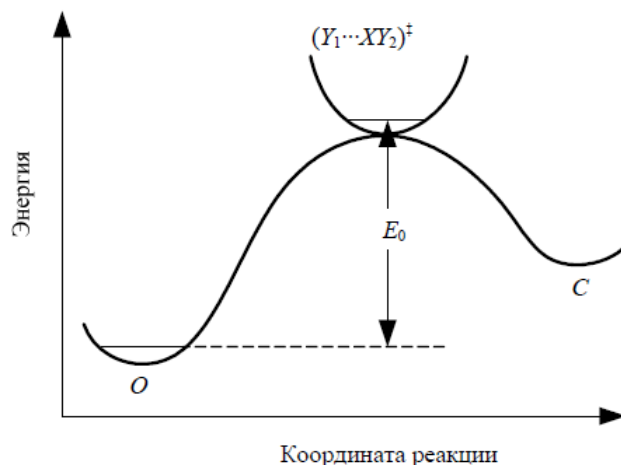
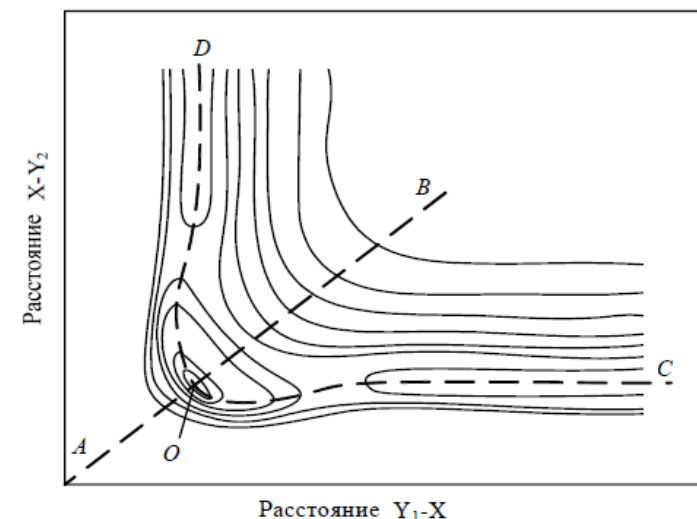
Принципиальная возможность расчета энергии активации в рамках теории активированного комплекса (ТАК).

Современные теории химической кинетики основаны на анализе движения ядер по поверхности потенциальной энергии системы реагирующих частиц.

Для системы, содержащей N атомов, потенциальная энергия зависит от $n = 3N - 6$ (для нелинейной системы) или $n = 3N - 5$ (линейная молекула) координат и может быть представлена гиперповерхностью размерности $n + 1$. Для наглядного представления этой гиперповерхности используют сечения вдоль координат, существенных для протекающей реакции.

Например, при диссоциации линейной трехатомной молекулы $YXY \rightarrow YX + Y$ можно представить как функцию двух межъядерных расстояний, для изображения которой используют линии уровня.

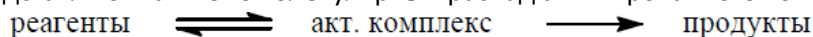
Одномерную кривую, характеризующую путь с наименьшей энергией, по которому происходит реакция, называют координатой реакции. Сечение поверхности вдоль этой кривой дает профиль потенциальной энергии для реакции, на котором имеется максимум. Разница между нулевыми энергиями колебаний активированного комплекса и реагентов составляет энергию активации реакции.



14. Теория активированного комплекса (теория переходного состояния или теория абсолютных скоростей реакций). Основные положения и основное уравнение ТАК.

В теории активированного комплекса (ТАК) элементарную реакцию рассматривают как одномерное поступательное движение по координате реакции. Для расчета констант скорости используют следующие допущения.

1. Молекулярная система, движущаяся по поверхности потенциальной энергии в направлении продуктов реакции и достигая вершины барьера, неизбежно превращается в продукты реакции.
2. Движение по пути реакции может быть описано в терминах классической механики без учета квантовых эффектов.
3. Элементарная реакция происходит адиабатически, т.е. без перехода на другую поверхность потенциальной энергии.
4. Элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме:



Основное уравнение теории активированного комплекса – уравнение Эйринга – имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^\ddagger,$$

где k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, K_c^\ddagger – константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации (в моль·л⁻¹).

В зависимости от того, как рассчитывают константу равновесия, различают статистический и термодинамический аспекты ТАК.

В статистическом подходе константу равновесия выражают через суммы по состояниям:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\left(\frac{Q^\ddagger}{N_A V} \right)}{\prod_i \left(\frac{Q_{i,\text{реар}}}{N_A V} \right)} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT} \right)$$

где Q^\ddagger – полная сумма по состояниям активированного комплекса, $Q_{i,\text{реар}}$ – суммы по состояниям реагентов, E_0^\ddagger – энергия активации при абсолютном нуле, которая представляет собой разницу между нулевыми энергиями активированного комплекса и реагентов.

Полные суммы по состояниям обычно разлагают на множители, соответствующие отдельным видам движения молекул: поступательному, электронному, вращательному и колебательному:

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{вращ}} \cdot Q_{\text{кол}}$$

Электронная сумма по состояниям при обычных температурах, как правило, постоянна и равна вырожденности основного электронного состояния: $Q_{\text{эл}} = g_0$. Отличие активированного комплекса от обычных молекул состоит в том, что он имеет на одну колебательную степень свободы меньше, а именно: то колебание, которое приводит к распаду комплекса, не учитывается в колебательной сумме по состояниям.

Принципиальная проблема статистического варианта ТАК состоит в том, что во многих случаях точное строение активированного комплекса неизвестно и поэтому статистические суммы комплекса можно оценивать лишь с известной долей погрешности.

В термодинамическом подходе константу равновесия в уравнении Эйринга выражают с помощью обычных термодинамических соотношений через стандартные термодинамические функции образования активированного

комплекса – энтропию, энтальпию и энергию Гиббса. Константа скорости удобно связать с константой равновесия, выраженной через давления. Последняя константа, как известно, связана с изменением энергии Гиббса в реакции образования активированного комплекса:

$$K_p^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Для мономолекулярной реакции, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц, $K_c^\ddagger = K_p^\ddagger$ и константа скорости выражается следующим образом:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Энтальпию активации можно связать с опытной энергией активации, если воспользоваться определением для энергии активации и уравнением Гиббса–Гельмгольца:

$$E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln T}{dT} + RT^2 \frac{d\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)}{dT} = \Delta H^\ddagger + RT$$

В бимолекулярной реакции из двух молекул газа образуется одна молекула активированного комплекса, поэтому

$$K_c^\ddagger = \frac{RT}{p^\circ} \cdot K_p^\ddagger$$

Константа равновесия имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Для бимолекулярных реакций энтропийный фактор $\exp(\Delta S^\ddagger/R)$ интерпретируют как стерический множитель P из теории активных столкновений. Энтальпия активации связана с опытной энергией активации следующим образом:

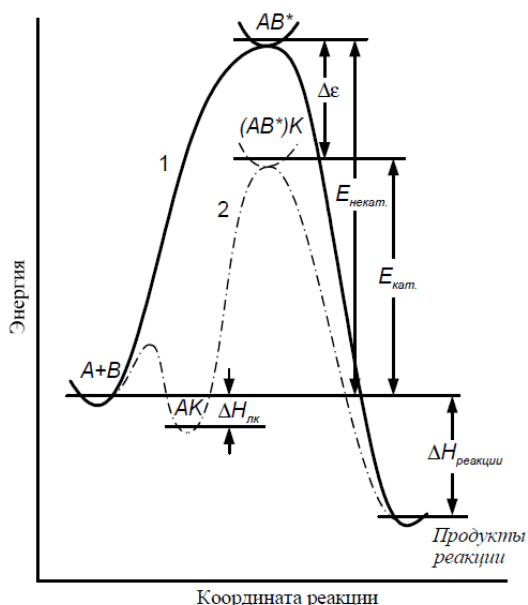
$$\Delta H^\ddagger = E_{\text{оп}} - 2RT$$

Для реакций в растворах константу равновесия K_c^\ddagger выражают через энергию Гельмгольца образования активированного комплекса:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}\right)$$

15. Гомогенный и гетерогенный катализ (основные понятия). Катализаторы.

Особенности ферментативного катализа.



Энергетические профили гомогенной реакции: сплошная кривая соответствует реакции без катализатора, пунктирная – катализической реакции. Тепловой эффект катализической реакции – такой же, как и в отсутствие катализатора

Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов. Катализ называют положительным, если скорость реакции увеличивается, и отрицательным, если скорость уменьшается. При гомогенном катализе реагенты и катализатор находятся в одной фазе, при гетерогенном катализе – в разных фазах.

Катализатор – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается. Катализатор, замедляющий реакцию, называют *ингибитором*. Биологические катализаторы белковой природы называют *ферментами*. Механизм действия катализаторов состоит в том, что они образуют промежуточные соединения с исходными веществами и тем самым изменяют путь реакции, причем новый путь характеризуется другой высотой энергетического барьера, т.е. энергия активации изменяется по сравнению с некатализируемой реакцией. В случае положительного катализа она уменьшается, а отрицательного – увеличивается.

Так как изменение термодинамических функций в химических реакциях определяется только состоянием реагентов и

продуктов и не зависит от промежуточных стадий (закон Гесса), то катализатор не может повлиять ни на тепловую эффект реакции, ни на энергию Гиббса, ни на константу равновесия (в случае обратимой реакции). В последнем случае катализатор изменяет лишь время достижения равновесного состояния, но не его термодинамические характеристики.

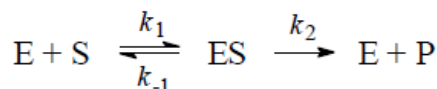
Если все реагенты и катализаторы находятся в одной и той же фазе, реакции называются *гомогенными каталитическими*; если же реагенты и катализаторы находятся в разных фазах, реакции называются *гетерогенными каталитическими*.

Любая гетерогенная каталитическая реакция включает в себя несколько последовательно идущих стадий. Обычно она начинается с диффузии реагирующих веществ к поверхности катализатора (внешняя диффузия) и внутрь его пор (внутренняя диффузия). Затем следует адсорбция и сама реакция на поверхности катализатора (в зависимости от ее состояния — на внешней или внутренней поверхности). После этого происходит десорбция и транспорт продуктов реакции от поверхности катализатора в объем. Скорость такой сложной реакции определяется скоростью более медленной стадии.

16. Ферментативная кинетика. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Константа Михаэлиса и способы ее определения.

Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы, которые называют *ферментами*, или *энзимами*.

Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента (E) с реагирующим веществом (субстратом, S) и превращение этого комплекса в продукт реакции (P):



Чаще всего для анализа кинетических схем ферментативного катализа используют метод стационарных концентраций ($k_2 \gg k_{-1}$). Применение этого метода к простейшей схеме катализа дает уравнение Михаэлиса–Ментен:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

где $r_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$ — максимальная скорость реакции (при бесконечно большой концентрации субстрата), $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ — константа Михаэлиса, равная концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости. Константа Михаэлиса характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше константа, тем больше специфичность). Константу скорости k_2 , которая характеризует активность фермента, иногда называют *числом оборотов фермента*. Она равна числу молекул субстрата, которые превращаются на активном центре фермента в единицу времени.

Вывод уравнения:

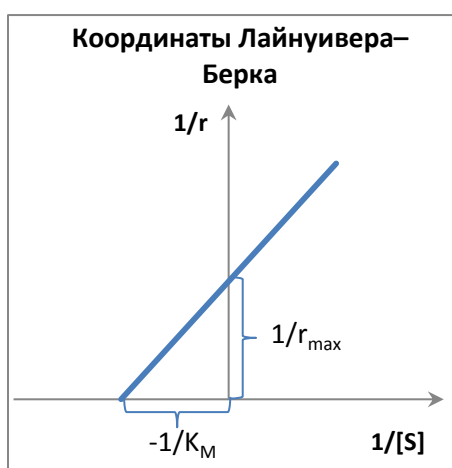
$$\begin{cases} \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \\ \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_{-1}[ES] = 0 \\ [E]_0 = [E] + [ES] \end{cases}$$

Из третьего уравнения: $[E] = [E]_0 - [ES]$. Из второго уравнения: $[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$. Объединяя эти выражения, получаем:

$$[ES] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [E]_0 - \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} [ES] \Rightarrow [ES] = \frac{k_1[ES][E]_0}{k_{-1} + k_2} / 1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[ES] = \frac{k_1[S][E]_0}{k_{-1} + k_2} \cdot \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} = \frac{k_1[S][E]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} = \frac{[S][E]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{[S][E]_0}{K_M + [S]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[S][E]_0}{K_M + [S]}$$



Уравнение Михаэлиса–Ментен можно записать в других координатах, более удобных для обработки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$

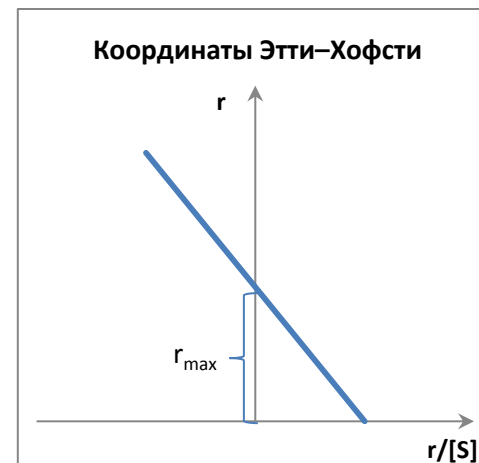
$$\tan \alpha = \frac{K_M}{r_{\max}}$$

(координаты Лайнуивера–Берка) или

$$r = r_{\max} - K_M \cdot \frac{r}{[S]}$$

(координаты Этти–Хофсти).

Для определения параметров K_M и r_{\max} проводят серию измерений начальной скорости

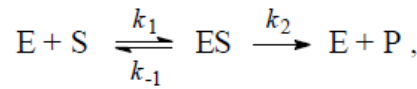


реакции от начальной концентрации субстрата и представляют экспериментальные данные в координатах $1/r_0 - 1/[S]_0$ или $r_0 - r_0/[S]_0$.

17. Конкурентное и неконкурентное ингибирование в ферментативном катализе.

Иногда течение ферментативной реакции осложняется присутствием *ингибиторов* – веществ, способных образовывать комплексы с ферментом или фермент-субстратным комплексом.

При *конкурентном механизме* ингибитор (I) конкурирует с субстратом за активные участки фермента. Как только ингибитор занимает активный центр фермента, субстрат уже не может связаться с последним. Простейшая кинетическая схема данного процесса имеет вид:



Применение квазистационарного приближения к комплексу ES и квазиравновесного приближения к комплексу EI с учетом уравнений материального баланса $[E] + [ES] + [EI] = [E]_0$ и $[I] \approx [I]_0$ дает для скорости реакции уравнение:

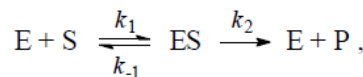
$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_{M_{\text{eff}}} + [S]}$$

где эффективная константа Михаэлиса связана с исходной концентрацией ингибитора:

$$K_{M_{\text{eff}}} = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) = K_M \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)$$

Величину $K_I = [E] \cdot [I] / [EI]$, которая представляет собой константу диссоциации комплекса фермента с ингибитором, называют *константой ингибирования*. Таким образом, при конкурентном ингибировании увеличивается константа Михаэлиса, а максимальная скорость ферментативной реакции остается неизменной. Это объясняется тем, что при высоких концентрациях субстрата он вытесняет ингибитор из активных центров фермента.

При *неконкурентном механизме* ингибитор обратимо связывает как фермент, так и промежуточный комплекс фермента с субстратом. Простейшая кинетическая схема данного процесса имеет вид:



где предполагается, что константы диссоциации комплексов EI и ESI одинаковы: $[E] \cdot [I] / [EI] = [ES] \cdot [I] / [ESI] = K_I$. Связывание субстрата с ферментом уже не зависит от присутствия ингибитора, однако до тех пор, пока ингибитор связан с ферментом, реакция происходить не может.

Применение квазистационарного приближения к комплексу ES и квазиравновесного приближения к комплексам EI и ESI с учетом уравнений материального баланса $[E] + [ES] + [EI] + [ESI] = [E]_0$ и $[I] \approx [I]_0$ дает для скорости реакции уравнение:

$$r = \frac{r_{\max_{\text{eff}}} [S]}{K_M + [S]}$$

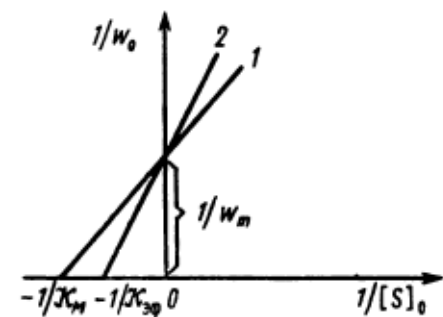


Рис. 15.6. Конкурентное ингибирование ферментативной реакции: 1 – $[I]_0 = 0$; 2 – $[I]_0 > 0$

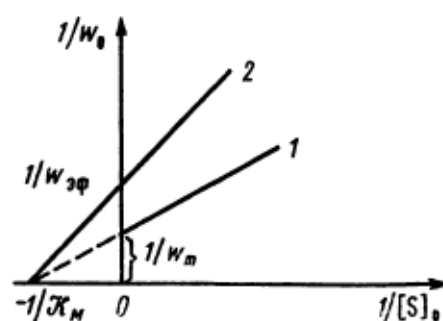


Рис. 15.7. Неконкурентное ингибирование ферментативной реакции: 1 – $[I]_0 = 0$; 2 – $[I]_0 > 0$

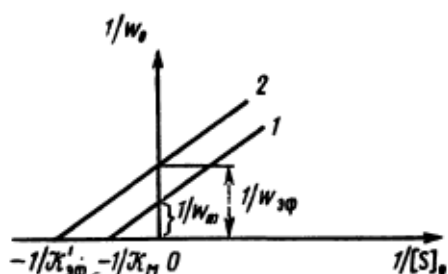
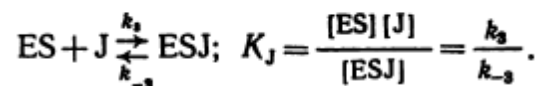
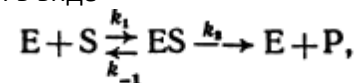


Рис. 15.8. Бесконкурентное ингибирование ферментативной реакции: 1 – $[I]_0 = 0$; 2 – $[I]_0 > 0$

где эффективная максимальная скорость связана с начальной концентрацией ингибитора выражением:

$$r_{\max_{\text{eff}}} = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}} = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

Если ингибитор присоединяется только к комплексу ES, а неактивный комплекс EJ не образуется, говорят о *бесконкурентном ингибировании*. В этом случае реакция запишется в виде



Скорость реакции равна

$$w = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES].$$

Концентрация комплекса ES определяется при использовании принципа стационарных концентраций:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] - k_3[ES][J] + k_{-3}[ESJ] = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0$$

и уравнения материального баланса:

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [ESJ] = [E] + [ES] \left(1 + \frac{[J]}{K_J}\right)$$

В результате совместного решения двух последних уравнений получим

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + \left(1 + \frac{[J]}{K_J}\right)[S]}$$

Для начального момента времени найдем

$$w_{0,J} = \frac{w_{эф}[S]_0}{K'_{эф} + [S]_0}$$

где, как и в случае неконкурентного ингибирования,

$$w_{эф} = w_m \frac{K_J}{K_J + [J]_0}$$

В то же время для $K'_{эф}$ получаем выражение, отличное от того, которое получилось в случае конкурентного ингибирования, а именно:

$$K'_{эф} = K_M \frac{K_J}{K_J + [J]_0}$$

Следовательно, в случае бесконкурентного ингибирования оба параметра уравнения Михаэлиса—Ментен (w_m и K_M)

уменьшаются в $\left(1 + \frac{[J]_0}{K_J}\right)$ раза, в связи с чем в координатах Лайнуивера—Берка график зависимости $1/w_0$ и $1/[S]_0$ приобретает вид двух параллельных прямых (рис. 15.8).

18. Распределение молекул по уровням энергии (или по допустимым состояниям) – распределение Больцмана. Молекулярная сумма по состояниям (статистическая сумма).

Распределение Больцмана:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

(g_i – вырожденность энергетического состояния, то есть число уровней с одной и той же энергией E_i).

Знаменатель в распределении Больцмана называется *молекулярной суммой по состояниям*.

Многие макроскопические параметры системы, находящейся в тепловом равновесии с окружающей средой, можно вычислить с помощью распределения Больцмана. Например, средняя энергия определяется как среднее по уровням энергии с учетом их статистических весов:

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

19. Элементарные представления о видах энергии (поступательная, электронная, колебательная, вращательная) и уровнях энергии атомов и молекул. Представление об уравнении Шредингера.

Поступательная энергия:

$$\varepsilon_{tr} = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m}$$

$$\varepsilon_{tr} = \frac{h^2}{2m\lambda^2},$$

Согласно законам квантовой механики, энергия колеблющегося гармонического осциллятора (двухатомной молекулы) дискретна и выражается формулой:

$$\varepsilon_{vib} = (n + 1/2)h\nu = (n + 1/2)hc\omega,$$

Вращательная энергия:

$$\varepsilon_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} i(i + 1)$$

Уравнение Шрёдингера

Для описания корпускул вводится волновая функция ψ , зависящая от координат частицы (x, y, z) и времени t . Волновая функция ψ не имеет наглядного физического представления, однако ее квадрат ψ^2 характеризует плотность вероятности нахождения частицы (электрона, атома или молекулы) в определенной части пространства (распределение ее плотности):

$$P(x, y, z) \sim \psi^2,$$

где $P(x, y, z)$ — вероятность обнаружить частицу в элементе объема $dV = dx dy dz$ с координатами x, y, z в момент времени t . Волновая функция нормируется таким образом, чтобы вероятность нахождения частицы во всем пространстве составляла единицу. При этом одноэлектронные волновые функции называются орбиталями. Термин «орбиталь» вместо классического понятия «орбита» используется для того, чтобы подчеркнуть вероятностный характер распределения электронов около ядра. В квантовой механике предполагается неразличимость электронов в атомах и молекулах. Можно говорить об электронной плотности, но нельзя определить, какой электрон принадлежит какому ядру. Даже в случае самых больших молекул вероятность застать любой электрон молекулы в данном элементе объема одинакова, т. е. он как бы «размазан» по пространству.

Такие характеристики атомов и молекул, как энергия, импульс и т. д., могут быть определены с помощью квантовой механики. Для этого решается операторное уравнение типа

$$\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n,$$

где \hat{L} — оператор (математическая запись действия, которое должно быть выполнено над выражением, стоящим за оператором), ψ_n — волновая функция, L_n — значения L , которые являются результатом решения уравнения, что возможно при определенных значениях L_n и ψ_n , которые называются собственными.

Операторным уравнением для энергии является уравнение Шрёдингера

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n,$$

где \hat{H} — оператор полной энергии, называемый оператором Гамильтона (гамильтонианом), E_n — собственное значение полной энергии. Гамильтониан состоит из суммы операторов кинетической \hat{T} и потенциальной \hat{U} энергий. Оператор \hat{T} равен сумме операторов кинетической энергии каждой частицы:

$$\hat{T} = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right),$$

где m_i — масса i -й частицы, $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ — оператор Лапласа. Оператор \hat{U} равен сумме операторов всех электростатических взаимодействий между частицами системы. Например, для взаимодействия i -го электрона с ядром оператор \hat{U} записывается в виде

$$\hat{U}_{i\alpha} = -\frac{Z_\alpha e}{r_{i\alpha}},$$

где Z_α — заряд ядра, $r_{i\alpha}$ — расстояние между ядром и электроном, e — заряд электрона.

20. Понятие о статистической сумме (суммы по состояниям). Расчет поступательной статистической суммы.

Главное свойство суммы по состояниям заключается в том, что она содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе. Если каким-либо образом (аналитически или численно) удалось вычислить сумму по состояниям системы, то можно рассчитать все термодинамические функции и найти уравнение состояния этой системы.

Молекулярная сумма по состояниям:

$$Q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

Если известны уровни энергии системы E_i и их статистические веса (вырожденность) g_i , то сумма по состояниям системы имеет вид:

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} = \frac{Q_N}{N!}$$

Поступательная сумма по состояниям

При свободном движении частицы ее энергия равна:

$$\varepsilon_{tr} = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m}$$

Атомы и молекулы обладают корпускулярно-волновой природой, поэтому к ним применимо уравнение де Бройля:

$$mv = \frac{h}{\lambda}$$

Отсюда:

$$\varepsilon_{tr} = \frac{h^2}{2m\lambda^2},$$

где m — масса частицы, h — постоянная Планка, λ — длина волны. Если частица движется на прямолинейном участке длиной L , то по законам волновой механики при свободном линейном движении половина длины волны должна укладываться целое число раз на отрезке l :

$$n = \frac{\lambda}{2} = l \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{2l}{n}$$

Подставляем это выражение в выражение для ε_{tr} и делим его на kT :

$$\frac{\varepsilon_{tr}}{kT} = an^2, \quad \text{где} \quad a = \frac{h^2}{8mkTl^2}$$

Тогда молекулярная сумма по состояниям:

$$Q_{tr} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-an^2}$$

Заменим в первом приближении суммирование интегрированием:

$$Q_{tr} = \int_{n=0}^{\infty} e^{-an^2} dn = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l}{h}$$

В случае свободного трехмерного движения имеем:

$$Q_{tr} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$$

21. Понятие о статистической сумме. Расчет электронной статистической суммы.

Молекулярная сумма по состояниям:

$$Q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

Если известны уровни энергии системы E_i и их статистические веса (вырожденность) g_i , то сумма по состояниям системы имеет вид:

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} = \frac{Q_N}{N!}$$

Электронные и ядерные уровни энергии в молекуле обычно отстоят очень далеко друг от друга, и при не слишком высоких температурах вклад в соответствующую сумму по состояниям вносит только основной уровень, энергия которого принимается равной 0. Электронная и ядерная суммы по состояниям равны статистическим весам нижнего электронного и ядерного уровня, соответственно:

$$Q_{эл} = g_{эл}, \quad Q_{яд} = g_{яд}.$$

22. Понятие о статистической сумме. Расчет колебательной статистической суммы с использованием молекулярных постоянных (спектроскопических данных).

Согласно законам квантовой механики, энергия колеблющегося гармонического осциллятора (двухатомной молекулы) дискретна и выражается формулой:

$$\varepsilon_{vib} = (n + 1/2)h\nu = (n + 1/2)hc\omega,$$

где n — колебательное квантовое число, равное $0, 1, 2, \dots$, ω — частота колебаний. Подставим это выражение в выражение для колебательной суммы по состояниям, учитывая, что колебательные уровни не вырождены:

$$Q_{vib} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{vib}}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{2kT}} + e^{-\frac{5h\nu}{2kT}} + \dots$$

Обозначим $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ за x , тогда получаем:

$$Q_{vib} = x^{1/2} \sum (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)$$

Поскольку $x < 1$, можно воспользоваться формулой суммы убывающей прогрессии:

$$Q_{vib} = x^{1/2} \frac{1}{1-x} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

Или, при использовании условного нуля отсчета ($\varepsilon_0 = 0$) получаем:

$$Q_{vib} = (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1}$$

23. Понятие о статистической сумме. Расчет вращательной статистической суммы с использованием молекулярных постоянных (спектроскопических данных).

Вращательная сумма по состояниям зависит от симметрии молекулы. В простейшем случае, в модели жесткого ротатора, которая описывает линейные молекулы с постоянными межъядерными расстояниями, уровни энергии зависят только от вращательного квантового числа.

Рассмотрим вращение двухатомной гетероядерной молекулы, предполагая, что размеры ее при вращении не меняются. Энергия вращения такой молекулы равна:

$$\varepsilon_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} i(i+1)$$

где i — вращательное квантовое число, принимающее целые значения; I — момент инерции молекул, $I = \mu r^2$, где μ — приведенная масса молекулы, r — расстояние между атомами.

Кратность вырождения вращательных уровней равна $g_{rot} = 2i + 1$ для данного i , это доказывается в квантовой механике. Тогда получаем (заменяя суммирование интегрированием):

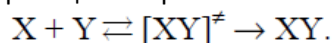
$$Q_{rot} = \int_0^{\infty} (2i+1) e^{-\frac{h^2 i(i+1)}{8\pi^2 I k T}} di = \frac{8\pi^2 k T}{h^2} I$$

Для симметричных двух- и многоатомных молекул вводится число симметрии σ , равное числу неразличимых состояний, получающихся при вращении молекулы на 360° и в общем случае для линейных молекул:

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \frac{8\pi^2 k T}{h^2} I$$

25. Сравнение ТАС и ТАК для бимолекулярных реакций.

Рассмотрим применение ТАК к бимолекулярным реакциям. Простейшая бимолекулярная реакция — столкновение атомов:



Активированный комплекс в этой реакции — это двухатомная молекула, обладающая только вращательными и поступательными степенями свободы (единственное колебание в активированном комплексе исключено). Согласно уравнению Эйринга,

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot N_A V \cdot \frac{Q_{\text{пост}}(XY^\ddagger)}{Q_{\text{пост}}(X)Q_{\text{пост}}(Y)} \cdot Q_{\text{вращ}}(XY^\ddagger) \cdot \frac{Q_{\text{эл}}(XY^\ddagger)}{Q_{\text{эл}}(X)Q_{\text{эл}}(Y)} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right)$$

Подставляя сюда поступательные суммы по состояниям и вращательную сумму, находим:

$$k(T) = r_{XY^\ddagger}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{XY}}\right)^{1/2} N_A \frac{Q_{\text{эл}}(XY^\ddagger)}{Q_{\text{эл}}(X)Q_{\text{эл}}(Y)} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right)$$

Сравнивая это выражение с уравнением Траутца–Льюиса, видим, что ТАК и ТАС дают очень близкие выражения для константы скорости реакции столкновения двух атомов, если считать, что электронный фактор равен 1, а межъядерное расстояние в активированном комплексе равно сумме радиусов атомов: $r_{XY^\ddagger} = r_X + r_Y$. Эта аналогия позволяет дать статистическую интерпретацию стерическому фактору в ТАС.

Рассмотрим столкновение двух нелинейных молекул X и Y , состоящих из n и m атомов. Для этой бимолекулярной реакции константа скорости имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot N_A V \cdot \frac{Q_{\text{пост}}(XY^\ddagger)}{Q_{\text{пост}}(X)Q_{\text{пост}}(Y)} \cdot \frac{Q_{\text{вращ}}(XY^\ddagger)}{Q_{\text{вращ}}(X)Q_{\text{вращ}}(Y)} \times \\ \times \frac{Q_{\text{кол}}(XY^\ddagger)}{Q_{\text{кол}}(X)Q_{\text{кол}}(Y)} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right)$$

Введем понятие суммы по состояниям в расчете на одну степень свободы q и предположим, что эти суммы одного и того же типа для всех молекул одинаковы по порядку величины:

$$Q_{\text{пост}} = q_{\text{пост}}^3$$

$$Q_{\text{вращ}} = \begin{cases} q_{\text{вращ}}^3 & \text{для нелинейных молекул} \\ q_{\text{вращ}}^2 & \text{для линейных молекул,} \end{cases}$$

$$Q_{\text{кол}} = \begin{cases} q_{\text{кол}}^{3N-6} & \text{для нелинейных молекул} \\ q_{\text{кол}}^{3N-5} & \text{для линейных молекул.} \end{cases}$$

Перепишем уравнения для константы скорости с учетом вышеизложенного. Для столкновения атомов:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot N_A V \cdot \frac{q_{\text{пост}}^3}{q_{\text{пост}}^3 q_{\text{пост}}^3} \cdot q_{\text{вращ}}^2 \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right)$$

Константа скорости бимолекулярной реакции между нелинейными молекулами:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot N_A V \cdot \frac{q_{\text{пост}}^3}{q_{\text{пост}}^3 q_{\text{пост}}^3} \cdot \frac{q_{\text{вращ}}^3}{q_{\text{вращ}}^3 q_{\text{вращ}}^3} \cdot \frac{q_{\text{кол}}^{3(n+m-7)}}{q_{\text{кол}}^{3m-6} q_{\text{кол}}^{3n-6}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right)$$

Сравнивая выражения выше для столкновения атомов и для нелинейных молекул, находим выражение для оценки стерического фактора:

$$P = \left(\frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вращ}}}\right)^5$$

26. Расчет константы скорости (и константы равновесия) химической реакции через сумму по состояниям.

Условием химического равновесия в смеси идеальных газов является равенство сумм химических потенциалов реагентов и продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов. Для того, чтобы выразить константу равновесия реакции с участием идеальных газов через суммы по состояниям, необходимо получить выражение для химического потенциала. Полная сумма по состояниям смеси, содержащей N_i молекул каждого сорта, связана с молекулярными суммами по состояниям Q_i следующим образом:

$$Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!} = \prod_i \left(\frac{Q_i e}{N_i}\right)^{N_i}$$

Энергию Гельмгольца смеси можно найти по соотношению

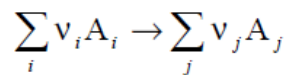
$$F = U_0 - kT \ln Z = \sum_i \left(\frac{N_i U_{i0}}{N_A} - kT N_i \ln \frac{Q_i e}{N_i} \right)$$

а химический потенциал i -го компонента равен производной энергии Гельмгольца по количеству компонента n_i :

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = N_A \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, n_j} = U_{i0} - RT \ln \frac{Q_i}{N_i} = \\ &= U_{i0} - RT \ln \frac{Q_i}{N_A V} + RT \ln c_i, \end{aligned}$$

где U_{i0} – нулевая энергия i -го компонента, $c_i = N_i / (N_A V)$ – его молярная концентрация.

Для химической реакции в газовой фазе



условие равновесия записывается следующим образом:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_j \nu_j \mu_j$$

Подставляя сюда выражение для химических потенциалов реагентов и продуктов, находим концентрационную константу равновесия:

$$K_c = \frac{\prod_j c_j^{\nu_j}}{\prod_i c_i^{\nu_i}} = \frac{\prod_j \left(\frac{Q_j}{N_A V}\right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{Q_i}{N_A V}\right)^{\nu_i}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_0^\circ}{RT}\right)$$

где ΔU_0° – разность нулевых энергий продуктов и реагентов, т.е. тепловой эффект реакции при абсолютном нуле. Это уравнение – базовое в статистической теории химического равновесия. Другие константы равновесия можно выразить через константу K_c , используя уравнение состояния идеального газа, например:

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{P^\circ}\right)^{\Delta \nu}$$

Расчёт константы скорости можно провести, используя [уравнение Эйринга](#).

27. Механизмы фотохимических реакций. Различные типы фотохимических реакций.

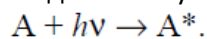
В фотохимических реакциях, происходящих под действием света, главным источником активации молекул является световая энергия. Поэтому фотохимически активным может быть только свет, поглощаемый данным веществом. Энергия одного кванта излучения связана с длиной волны λ соотношением:

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

где ν – частота излучения, h – постоянная Планка ($6.625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Согласно первому закону фотохимии (Гротгус (1817), Дрепер (1830)), фотохимическое превращение может происходить только под действием того света, который поглощается веществом. Второй закон фотохимии сформулировали Штарк и Эйнштейн (1912): каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы. Этот закон нарушается в сильных световых полях, где происходят многоквантовые процессы и одна молекула может поглотить несколько квантов излучения.

При поглощении видимого или УФ света молекула переходит в возбужденное электронное состояние:



Эффективность фотохимической реакции характеризуют *квантовым выходом*, который равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных фотонов:

$$\varphi = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}$$

Согласно закону эквивалентности Эйнштейна, квантовый выход должен быть равен единице. Однако, как показывают опытные данные, в большинстве случаев вследствие протекания вторичных процессов число прореагировавших молекул не совпадает с числом первичных фотохимических актов. Отклонение квантового выхода от единицы не означает отклонения от закона Эйнштейна. Как показывают опыты, фотохимическое превращение складывается из первичного процесса, протекающего в результате поглощения кванта света, и следующих за ним вторичных процессов, которые идут уже без участия света. Квантовый выход первичного процесса (φ_1) называется *первичным квантовым выходом* и в соответствии с законом Эйнштейна должен быть равен единице. Первичный процесс состоит в образовании электронно-возбужденных молекул, которые обычно диссоциируют с образованием свободных атомов или радикалов.

Вторичные процессы протекают в результате вступления в реакцию образовавшихся в первичном процессе атомов или радикалов или же в результате их дезактивации и рекомбинации. Квантовый выход вторичных процессов называется вторичным квантовым выходом (φ_2) и, в соответствии с опытными данными, может быть выше или ниже единицы (как и общий квантовый выход φ , равный произведению $\varphi = \varphi_1 \varphi_2$).

Все фотохимические реакции по значению квантового выхода можно разбить на три группы.

1. $\varphi = 1$, например образование бромциклогексана или перекиси водорода.
2. $\varphi < 1$, например разложение ацетона или аммиака. Такое значение квантового выхода свидетельствует о том, что в результате первичного процесса образуются устойчивые молекулы, и фотохимическая реакция на этом заканчивается.
3. Если же первичная реакция приводит к появлению реакционноспособных частиц, например, свободных радикалов, то возможны вторичные процессы – цепные реакции или рекомбинация. В этом случае экспериментальные значения квантового выхода могут значительно превышать 1. Высокие значения квантового выхода ($\varphi > 1$) свидетельствуют о протекании цепной реакции.

Фотохимические реакции значительно отличаются от обычных, термических. Во-первых, в термических реакциях участвуют молекулы с равновесным распределением по энергии, при этом доля молекул, обладающих достаточным запасом энергии для преодоления энергетического барьера реакции, регулируется только температурой. В фотохимических реакциях степень возбуждения зависит в первую очередь от характеристик светового излучения – интенсивности, которая определяет число возбужденных молекул, и длины волны, которая задает энергию возбуждения.

Во-вторых, фотохимические реакции могут идти по совершенно другим путям, чем термические, за счет того, что свет переводит молекулу в возбужденные электронные состояния, которые недоступны при обычном термическом воздействии