

А.П. Беляев, В.И. Кучук

# ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

---

Под редакцией профессора А.П. Беляева

**УЧЕБНИК**

**2-е издание,  
переработанное и дополненное**

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ВПО «Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова» в качестве учебника для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по специальности 33.05.01 (060301.65) «Фармация» по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»



Москва  
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА  
«ГЭОТАР-Медиа»  
2018

## СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений .....	13
Предисловие .....	14
Предисловие ко второму изданию .....	15
Введение.....	16
§ 1. Предмет и значение физической и коллоидной химии .....	16
§ 2. Основные этапы развития физической и коллоидной химии ....	18
§ 3. Основные разделы физической и коллоидной химии и их значение для фармации .....	25
<b>РАЗДЕЛ 1. Термодинамика</b> .....	29
<b>Глава 1. Нулевой и первый закон термодинамики. Термохимия</b> .....	30
§ 1.1. Термодинамическая система и окружающая среда.....	30
§ 1.2. Состояние системы. Термодинамические величины. Экстенсивные и интенсивные свойства .....	31
§ 1.3. Термодинамические процессы, самопроизвольные и несамопроизвольные, равновесные и неравновесные .....	33
§ 1.4. Внутренняя энергия .....	37
§ 1.5. Энтальпия .....	39
§ 1.6. Теплота и работа .....	39
§ 1.7. Нулевой закон термодинамики. Тепловое равновесие .....	40
§ 1.8. Первый закон термодинамики.....	41
§ 1.9. Применение первого закона термодинамики для изобарного и изохорного процесса .....	42
§ 1.10. Тепловые эффекты. Стандартное состояние. Закон Гесса .....	45
§ 1.11. Применение закона Гесса к расчету тепловых эффектов .....	48
§ 1.12. Методы расчета теплового эффекта химических реакций с использованием стандартных теплот образования и сгорания .....	51
§ 1.13. Теплоемкость .....	54
§ 1.14. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа.....	56
Контрольные вопросы .....	59
<b>Глава 2. Энтропия. Закон возрастания энтропии. Третий закон         термодинамики. Термодинамические потенциалы</b> .....	61
§ 2.1. Энтропия.....	61
§ 2.2. Закон возрастания энтропии (второй закон термодинамики)....	63
§ 2.3. Третий закон термодинамики .....	66
§ 2.4. Расчет изменений энтропии .....	67
§ 2.5. Фундаментальное уравнение для закрытых систем .....	72
§ 2.6. Термодинамические потенциалы.....	73
§ 2.7. Термодинамические потенциалы и работа .....	76
§ 2.8. Энтропия как мера связанной энергии .....	77

§ 2.9.	Термодинамические потенциалы и их частные производные	78
§ 2.10.	Химический потенциал. Уравнение Гиббса–Дюгема	80
§ 2.11.	Зависимость изобарного потенциала от температуры. Уравнение Гиббса–Гельмгольца	82
§ 2.12.	Химический потенциал идеального газа	83
§ 2.13.	Фугитивность и активность	84
	Контрольные вопросы	87
<b>Глава 3.</b>	<b>Растворы неэлектролитов</b>	88
§ 3.1.	Общая характеристика растворов	88
§ 3.2.	Способы выражения концентрации растворов	89
§ 3.3.	Термодинамика идеальных газовых смесей	90
§ 3.4.	Идеальные растворы. Давление пара идеального раствора. Закон Рауля	92
§ 3.5.	Термодинамика идеальных растворов	94
§ 3.6.	Давление пара неидеальных растворов. Закон Генри	96
§ 3.7.	Активность. Коэффициент активности	98
	Контрольные вопросы	99
<b>Глава 4.</b>	<b>Термодинамика химического равновесия</b>	100
§ 4.1.	Условие химического равновесия	100
§ 4.2.	Закон действующих масс. Константа равновесия	102
§ 4.3.	Равновесие простых газовых реакций	105
§ 4.4.	Равновесие реакций в растворах	107
§ 4.5.	Уравнение изотермы химической реакции	109
§ 4.6.	Стандартный потенциал образования	111
§ 4.7.	Влияние внешних условий на равновесие	114
§ 4.8.	Уравнение изобары и изохоры	115
§ 4.9.	Расчет теоретического выхода продукта реакции	117
§ 4.10.	Термодинамика неравновесных процессов	121
	Контрольные вопросы	124
<b>РАЗДЕЛ 2.</b>	<b>Фазовые равновесия</b>	125
<b>Глава 5.</b>	<b>Равновесие фаз. Однокомпонентные системы</b>	126
§ 5.1.	Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса	126
§ 5.2.	Обоснование условий фазового равновесия	127
§ 5.3.	Обоснование правила фаз Гиббса	129
§ 5.4.	Фазовые переходы. Существование фаз	132
§ 5.5.	Уравнение Клапейрона	134
§ 5.6.	Вывод уравнения Клапейрона	134
§ 5.7.	Уравнение Клапейрона–Клаузиуса	136
§ 5.8.	Интегрирование уравнения Клапейрона–Клаузиуса	136
§ 5.9.	Диаграмма состояния	138
§ 5.10.	Диаграмма состояния воды	139
	Контрольные вопросы	141

<b>Глава 6.</b>	<b>Бинарные системы. Коллигативные свойства</b> .....	142
§ 6.1.	Диффузия. Закон Фика .....	142
§ 6.2.	Осмоз и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа .....	143
§ 6.3.	Понижение температуры замерзания .....	147
§ 6.4.	Повышение температуры кипения раствора .....	149
§ 6.5.	Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим, эбулиоскопическим и осмотическим методом .....	150
	Контрольные вопросы.....	152
<b>Глава 7.</b>	<b>Бинарные системы. Фазовые равновесия.</b>	
	<b>Многокомпонентные системы</b> .....	153
§ 7.1.	Общие положения .....	153
§ 7.2.	Значение фазовых диаграмм для фармации.....	153
§ 7.3.	Анализ диаграмм состояния .....	154
§ 7.4.	Равновесия кристалл–жидкий раствор .....	155
§ 7.5.	Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии .....	156
§ 7.6.	Феноменологическое описание процесса кристаллизации системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии .....	158
§ 7.7.	Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии .....	161
§ 7.8.	Феноменологическое описание процесса кристаллизации .....	162
§ 7.9.	Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. В твердом состоянии ее компоненты образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно.....	165
§ 7.10.	Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии .....	167
§ 7.11.	Кристаллизация раствора из компонентов, неограниченно растворимых друг в друге в жидком и твердом виде .....	168
§ 7.12.	Равновесие жидкость–жидкость. Ограниченно растворимые жидкости .....	170
§ 7.13.	Равновесие жидкость–пар. Взаимно растворимые жидкости .....	174
§ 7.14.	Диаграмма кипения взаимно растворимых жидкостей .....	176
§ 7.15.	Испарение взаимно растворимых жидкостей .....	177
§ 7.16.	p-X-диаграмма взаимно растворимых жидкостей .....	178
§ 7.17.	Жидкости с отклонениями от закона Рауля. Второй закон Гиббса–Коновалова. Закон Вревского .....	179
§ 7.18.	Равновесие жидкость–пар. Взаимно несмешивающиеся жидкости .....	182
	Контрольные вопросы.....	184

<b>Глава 8.</b>	<b>Многокомпонентные системы. Закон распределения</b>	185
§ 8.1.	Закон распределения	185
§ 8.2.	Диаграмма состояния трехкомпонентных систем	187
§ 8.3.	Диаграмма состояния трехкомпонентной жидкой смеси	191
	Контрольные вопросы	192
<b>Глава 9.</b>	<b>Методы анализа и разделения</b>	194
§ 9.1.	Термический анализ	194
§ 9.2.	Дифференциальный термический анализ	198
§ 9.3.	Методы очистки веществ	200
§ 9.4.	Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки	202
§ 9.5.	Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом фракционной перегонки. Ректификация	204
§ 9.6.	Методы разделения азеотропных смесей	206
§ 9.7.	Экстракция	208
§ 9.8.	Экстракция типа твердое тело – жидкость	211
	Контрольные вопросы	213
<b>РАЗДЕЛ 3.</b>	<b>Электрохимия</b>	214
<b>Глава 10.</b>	<b>Растворы электролитов и ионные равновесия.</b>	
	<b>Слабые электролиты</b>	215
§ 10.1.	Растворы электролитов	215
§ 10.2.	Равновесие электролитической диссоциации в растворе	216
§ 10.3.	Кислотно-основное равновесие	218
§ 10.4.	Термодинамическая константа диссоциации. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила раствора	224
§ 10.5.	Гидролиз. Расчет pH гидролизovaných растворов	226
§ 10.6.	Буферные растворы. Расчет pH буферных растворов	231
	Контрольные вопросы	234
<b>Глава 11.</b>	<b>Сильные электролиты. Растворы электролитов и ионные равновесия</b>	236
§ 11.1.	Причины электролитической диссоциации	236
§ 11.2.	Активности электролитов	239
§ 11.3.	Особенности свойств сильных электролитов. Теория Дебая–Хюккеля	241
§ 11.4.	Основные понятия теории ассоциации	243
§ 11.5.	Понятие сольватации ионов	244
	Контрольные вопросы	245
<b>Глава 12.</b>	<b>Равновесные электродные процессы</b>	246
§ 12.1.	Общие положения	246
§ 12.2.	Феноменология возникновения электродного потенциала	246
§ 12.3.	Электродные потенциалы	248

§ 12.4.	Гальванические элементы. Электродвижущая сила (э.д.с.). Измерение э.д.с. ....	250
§ 12.5.	Диффузионный потенциал .....	253
§ 12.6.	Способы обозначений для гальванических элементов .....	254
§ 12.7.	Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста .....	255
§ 12.8.	Основное уравнение потенциала электрода .....	257
§ 12.9.	Экспериментальное определение электродных потенциалов. Стандартный водородный электрод .....	258
§ 12.10.	Обратимые и необратимые электроды. Классификация обратимых электродов .....	260
§ 12.11.	Потенциометрическое определение физико-химических величин .....	271
§ 12.12.	Потенциометрия .....	277
§ 12.13.	Современные химические источники тока .....	282
	Контрольные вопросы .....	284
<b>Глава 13.</b>	<b>Неравновесные электродные процессы. Электролиз.</b>	
	<b>Полярография. Амперометрическое титрование</b> .....	286
§ 13.1.	Неравновесные электродные процессы .....	286
§ 13.2.	Электролиз .....	286
§ 13.3.	Законы Фарадея. Электрохимические эквиваленты. Выход вещества по току .....	288
§ 13.4.	Скорость электрохимических процессов .....	289
§ 13.5.	Кулонометрия .....	290
§ 13.6.	Потенциал разложения и перенапряжение .....	292
§ 13.7.	Электродная поляризация .....	293
§ 13.8.	Полярография .....	297
§ 13.9.	Амперометрическое титрование .....	299
§ 13.10.	Электрохимическая коррозия металлов .....	303
	Контрольные вопросы .....	304
<b>Глава 14.</b>	<b>Электрическая проводимость растворов</b> .....	306
§ 14.1.	Движение ионов в электрическом поле. Удельная электрическая и молярная (эквивалентная) проводимость растворов электролитов. Закон Кольрауша .....	306
§ 14.2.	Влияние разбавления на удельную проводимость растворов электролитов.....	312
§ 14.3.	Числа переноса .....	314
§ 14.4.	Измерение электрической проводимости растворов электролитов .....	316
§ 14.5.	Кондуктометрия .....	318
§ 14.6.	Кондуктометрическое титрование .....	320
	Контрольные вопросы .....	323

<b>РАЗДЕЛ 4. Введение в спектроскопию</b> .....	324
<b>Глава 15. Элементы квантовой химии</b> .....	325
§ 15.1. Основные понятия квантовой механики .....	325
§ 15.2. Квантово-механическое объяснение строения атома .....	327
§ 15.3. Атомные уровни энергии .....	330
§ 15.4. Связь строения атома с периодической системой Д. И. Менделеева .....	331
§ 15.5. Энергия ионизации атомов и сродство к электрону .....	332
§ 15.6. Химическая связь и ее параметры .....	333
§ 15.7. Межмолекулярные взаимодействия. Силы Ван дер Ваальса. Водородная связь .....	338
§ 15.8. Электронные термы молекулы .....	341
Контрольные вопросы .....	343
<b>Глава 16. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом</b> .....	344
§ 16.1. Электромагнитное излучение .....	344
§ 16.2. Постулат Бора .....	346
§ 16.3. Атомная спектроскопия .....	347
§ 16.4. Молекулярная спектроскопия .....	349
§ 16.5. Вращательные спектры двухатомных молекул .....	351
§ 16.6. Колебательные спектры двухатомных молекул .....	352
§ 16.7. Колебательно-вращательный спектр .....	357
§ 16.8. Колебательный спектр конденсированных сред .....	361
§ 16.9. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	362
§ 16.10. Электронные спектры .....	363
§ 16.11. Дипольный момент .....	366
§ 16.12. Диэлектрическая проницаемость .....	366
§ 16.13. Поляризация .....	368
§ 16.14. Явление преломления света. Показатель преломления.....	369
§ 16.15. Оптическая активность веществ и поляризация света .....	374
§ 16.16. Поляриметрия .....	377
§ 16.17. Радиоспектроскопия, ЭПР и ЯМР .....	378
Контрольные вопросы .....	384
<b>Глава 17. Элементы статистической термодинамики и современных методов расчета термодинамических величин</b> ....	386
§ 17.1. Микроскопическое описание состояния методом классической механики .....	386
§ 17.2. Микроскопическое описание состояния квантовой статистикой .....	387
§ 17.3. Микроканоническое и каноническое среднее.....	388
§ 17.4. Связь энтропии и статистического веса .....	389
§ 17.5. Каноническое распределение Гиббса .....	390
§ 17.6. Статистическое определение свободной энергии .....	391
Контрольные вопросы .....	395

<b>РАЗДЕЛ 5. Химическая кинетика и катализ</b> .....	396
<b>Глава 18. Кинетика химических реакций</b> .....	397
§ 18.1. Основные принципы и уравнения формальной кинетики .....	397
§ 18.2. Скорость реакции .....	398
§ 18.3. Кинетическое уравнение .....	400
§ 18.4. Кинетика реакций в статических условиях .....	401
§ 18.5. Методы определения порядка химических реакций .....	405
§ 18.6. Сложные реакции .....	408
§ 18.7. Цепные реакции .....	413
§ 18.8. Фотохимические реакции .....	418
§ 18.9. Принцип детального равновесия .....	420
§ 18.10. Кинетика гетерогенных процессов .....	421
§ 18.11. Влияние температуры на скорость реакции .....	425
§ 18.12. Молекулярная кинетика. Теория активных столкновений .....	428
§ 18.13. Молекулярная кинетика. Теория активированного комплекса .....	430
§ 18.14. Влияние растворителя на кинетику химической реакции .....	434
§ 18.15. Влияние ионной силы на скорость реакции .....	436
Контрольные вопросы .....	439
<b>Глава 19. Катализ</b> .....	441
§ 19.1. Общие положения и закономерности катализа .....	441
§ 19.2. Гомогенный катализ .....	444
§ 19.3. Кислотный и основной катализ .....	446
§ 19.4. Гомогенно-каталитические реакции, катализируемые комплексными соединениями .....	447
§ 19.5. Ферментативный катализ .....	448
§ 19.6. Гетерогенный катализ .....	453
Контрольные вопросы .....	457
<b>РАЗДЕЛ 6. Поверхностные явления</b> .....	458
<b>Глава 20. Термодинамика поверхностных явлений</b> .....	459
§ 20.1. Поверхностная энергия Гиббса. Поверхностное натяжение .....	460
§ 20.2. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение .....	464
§ 20.3. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества .....	467
§ 20.4. Уравнение адсорбции Гиббса .....	470
§ 20.5. Смачивание. Инверсия смачивания. Растекание. Поверхностные пленки .....	472
§ 20.6. Когезия. Адгезия. Флотация .....	485
§ 20.7. Методы определения поверхностного натяжения .....	490
Контрольные вопросы .....	493



<b>Глава 21. Адсорбция</b> .....	495
§ 21.1. Сорбция. Виды адсорбции .....	495
§ 21.2. Поверхностная активность. Правило Дюкло–Траубе .....	498
§ 21.3. Адсорбция на границе раздела жидкость–газ. Анализ изотермы адсорбции Ленгмюра. Определение размеров молекул ПАВ .....	501
§ 21.4. Адсорбция на твердой поверхности. Теории адсорбции .....	504
§ 21.5. Закономерности адсорбции на твердых адсорбентах. Особенности адсорбции на пористых адсорбентах .....	515
§ 21.6. Адсорбция электролитов. Образование двойного электрического слоя (ДЭС). Ионный обмен .....	519
Контрольные вопросы .....	527
<b>Глава 22. Хроматография</b> .....	528
§ 22.1. Сущность и классификация хроматографии .....	528
§ 22.2. Основные хроматографические параметры .....	530
§ 22.3. Теоретические основы хроматографии .....	533
§ 22.4. Анализ и методы расчета хроматограмм .....	536
§ 22.5. Плоскостная, ионообменная и гель-хроматография .....	537
Контрольные вопросы .....	545
<b>РАЗДЕЛ 7. Коллоидное состояние вещества. Дисперсные системы</b> .....	546
<b>Глава 23. Природа и классификация дисперсных систем</b> .....	548
§ 23.1. Историческое развитие науки о коллоидах .....	548
§ 23.2. Классификация по размеру частиц (дисперсности) .....	550
§ 23.3. Классификация по агрегатному состоянию фаз .....	552
§ 23.4. Классификация по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы .....	554
§ 23.5. Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой .....	554
§ 23.6. Растворы высокомолекулярных соединений .....	556
Контрольные вопросы .....	556
<b>Глава 24. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем</b> .....	557
§ 24.1. Броуновское движение .....	557
§ 24.2. Диффузия .....	559
§ 24.3. Осмотическое давление .....	561
§ 24.4. Седиментация в дисперсных системах и седиментационный анализ .....	565
Контрольные вопросы .....	573
<b>Глава 25. Оптические свойства дисперсных систем</b> .....	574
§ 25.1. Особенности оптических свойств дисперсных систем .....	574

§ 25.2.	Рассеяние света .....	574
§ 25.3.	Поглощение света .....	578
§ 25.4.	Оптическая анизотропия .....	579
§ 25.5.	Оптические методы анализа дисперсности .....	580
	Контрольные вопросы .....	586
<b>Глава 26.</b>	<b>Электрический заряд коллоидных частиц</b> .....	
	<b>Электрокинетические явления</b> .....	588
§ 26.1.	Теории строения двойного электрического слоя. Потенциалы ДЭС .....	588
§ 26.2.	Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя .....	593
§ 26.3.	Строение коллоидных частиц лиофобных зольей .....	597
§ 26.4.	Электрокинетические явления .....	599
§ 26.5.	Разделение методом электрофореза .....	606
	Контрольные вопросы .....	610
<b>Глава 27.</b>	<b>Методы получения и очистки коллоидных растворов</b> .....	611
§ 27.1.	Конденсационные методы получения коллоидных систем .....	611
§ 27.2.	Получение коллоидных систем методами диспергирования .....	616
§ 27.3.	Методы очистки коллоидных растворов .....	625
§ 27.4.	Некоторые свойства мембран для диализа и ультрафильтрации .....	631
	Контрольные вопросы .....	632
<b>Глава 28.</b>	<b>Устойчивость и коагуляция коллоидных систем</b> .....	633
§ 28.1.	Лиофильные и лиофобные дисперсные системы. Виды устойчивости .....	633
§ 28.2.	Агрегация и устойчивость гидрофобных зольей .....	635
§ 28.3.	Факторы устойчивости дисперсных систем .....	636
§ 28.4.	Теории устойчивости и коагуляции .....	637
§ 28.5.	Скорость коагуляции .....	643
§ 28.6.	Закономерности коагуляции гидрофобных зольей под действием электролитов .....	646
§ 28.7.	Коллоидная защита. Флокуляция .....	655
	Контрольные вопросы .....	659
<b>Глава 29.</b>	<b>Классы микрогетерогенных систем</b> .....	660
§ 29.1.	Аэрозоли и порошки .....	660
§ 29.2.	Суспензии .....	667
§ 29.3.	Эмульсии .....	670
§ 29.4.	Пены .....	682
	Контрольные вопросы .....	684

<b>Глава 30. Поверхностно-активные вещества.</b>	
<b>Коллоидные системы, образованные ПАВ</b> .....	685
§ 30.1. Классификация и общая характеристика ПАВ .....	685
§ 30.2. Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ. Число ГЛБ .....	688
§ 30.3. Мицеллярные растворы ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Солюбилизация .....	690
§ 30.4. Применение ПАВ в фармации .....	698
Контрольные вопросы .....	699
<b>РАЗДЕЛ 8. Высокомолекулярные вещества и их растворы</b> .....	700
<b>Глава 31. Получение и свойства ВМС</b> .....	702
§ 31.1. Классификация ВМС. Структура, форма и гибкость макромолекул .....	702
§ 31.2. Фазовые состояния ВМС .....	705
§ 31.3. Взаимодействие ВМС с растворителем. Набухание .....	708
§ 31.4. Свойства растворов ВМС .....	712
§ 31.5. Полиэлектролиты .....	714
§ 31.6. Осмотическое давление растворов ВМС (молекулярных коллоидов). Мембранное равновесие Доннана .....	716
§ 31.7. Гели и студни .....	721
Контрольные вопросы .....	726
<b>РАЗДЕЛ 9. Реологические методы исследования дисперсных систем</b> .....	728
<b>Глава 32. Структурно-механические свойства и реологический метод исследования дисперсных систем</b> .....	729
§ 32.1. Реологические свойства коллоидных систем. Ньютоновские жидкости .....	729
§ 32.2. Аномалия вязкости. Неньютоновские жидкости и структурированные системы .....	734
§ 32.3. Методы определения вязкости .....	738
§ 32.4. Вязкость растворов ВМС .....	740
§ 32.5. Определение молекулярной массы ВМС вискозиметрическим методом .....	740
Контрольные вопросы .....	742
Литература .....	744
Предметный указатель .....	748

# Глава 19

## Катализ

### § 19.1. Общие положения и закономерности катализа

**Селективное ускорение химической реакции веществом — катализатором называется катализом. Катализатор многократно вступает в промежуточные химические реакции, но регенерируется к моменту образования конечных продуктов.**

Определение требует пояснений. Во-первых, не всякое ускорение добавкой вещества есть катализ. Например, ионную реакцию можно ускорить, изменив ионную силу раствора. Однако такое ускорение не является катализом. Химически нейтральные ионы влияют на частоту встреч реагентов в растворе, но не участвуют в реакции, не образуют с реагентами промежуточных соединений. Во-вторых, катализатор следует отличать от инициатора цепной реакции. В-третьих, катализатор не всегда сохраняется к концу эксперимента в неизменном виде и количестве. Он может расходоваться в разнообразных побочных процессах, не связанных с главной каталитической реакцией. Наиболее частой причиной расхода катализатора являются реакции с химически активными примесями.

Некоторые вещества могут повышать или понижать активность катализатора. К ним относятся активаторы и ингибиторы.

*Активатор* (промотор или сокатализатор) — вещество, которое само по себе не катализатор, но его добавление увеличивают его каталитическое действие.

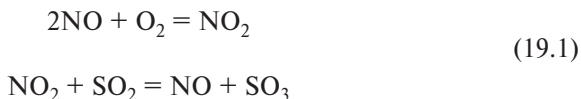
*Ингибитор* (каталитический яд) — вещество, уменьшающее активность катализатора.

Единого механизма действия катализатора не существует, как нет и общего признака, с помощью которого можно предсказать каталитическую активность.

Имеется много различных типов катализаторов и много различных механизмов их действия. Катализатор проходит через циклы, в

которых он сначала связывается, затем регенерируется, снова связывается и так многократно. Катализатор дает реакции возможность протекать по другому пути, причем с большей скоростью, чем это происходит в отсутствие катализатора. Очень часто катализатор активирует один из реагентов (субстратов), используя для этого следующие механизмы:

1. Катализатор ускоряет образование активных форм реагента.
2. Катализатор реагирует с одним из субстратов по механизму диссоциативного соединения. Например, NO катализирует реакцию между  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  по механизму:



3. Катализатор образует с субстратом реакционноспособный комплекс.

Скорость каталитической реакции может возрасти за счет снижения энергии активации, увеличения предэкспоненциального множителя или за счет обоих факторов.

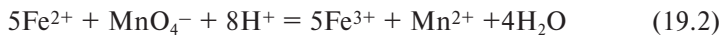
Катализ делят на гомогенный и гетерогенный. В свою очередь, гомогенный катализ подразделяют на кислотно-основной, окислительно-восстановительный, координационный, гомогенный газофазовый и ферментативный. Первый вызывают кислоты и основания, окислительно-восстановительный катализ — соединения металлов переменной валентности; координационный катализ вызывают комплексные соединения, а гомогенный газофазовый вызывают химически активные газы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , и т. д. Приведенная классификация нестрога, так как одна и та же реакция, например гидролиз сложного эфира, может в зависимости от катализатора — кислоты, комплекса или фермента — может попасть в ту или иную группу.

Катализатор одновременно ускоряет и прямую и обратную реакцию, благодаря чему константа равновесия суммарной реакции остается неизменной. Если бы это было не так, то можно было бы сконструировать вечный двигатель, используя катализатор для регенерации вещества (см. гл. 17).

Катализатором может являться один из продуктов реакции. В этом случае реакцию называют автокаталитической, а само явление — ав-

*токатализом*. Автокатализ наблюдается в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих с участием нескольких окислительных форм.

Например, при окислении  $\text{Fe}^{2+}$  с помощью  $\text{MnO}_4^-$



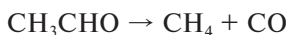
образующиеся ионы  $\text{Mn}^{2+}$  катализируют ход реакции.

Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе. Наиболее удивительными из них являются реакции с ферментами, катализирующие множество реакций в живых организмах. Катализаторы широко применяются в промышленности. Производство азотной и серной кислот, аммиака, получение синтетического каучука и т. д. невозможны без каталитических реакций. Катализаторы применяются при производстве лекарственных веществ: фенацетина, гваякола, галогенопроизводных ароматических соединений и др. В качестве катализаторов используют оксид  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_3$ .

Различают гомогенный и гетерогенный катализ, но для любого из них основные закономерности сводятся к следующему:

1. Катализатор активно участвует в элементарном акте реакции, образуя либо промежуточные соединения с одним из участников реакции, либо активированный комплекс со всеми реагирующими веществами. После каждого элементарного акта он регенерируется и может вступать во взаимодействие с новыми молекулами реагирующих веществ.
2. Скорость каталитической реакции пропорциональна количеству катализатора.
3. Катализатор обладает избирательностью действия. Он может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость другой.
4. Катализатор дает реакции возможность протекать по другому пути, причем с большей скоростью, чем это происходит в отсутствие катализатора.

Скорость может возрастать за счет снижения энергии активации, увеличения предэкспоненциального множителя или за счет обоих факторов. Например, термическое разложение ацетальдегида



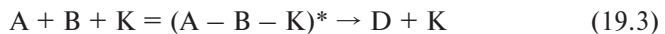
катализируется парами йода, что вызывает снижение энергии активации на  $\sim 55$  кДж/моль. Это снижение вызывает увеличение константы скорости примерно в 10 000 раз.

5. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия. Он в одинаковой степени изменяет скорость как прямой, так и обратной реакции.
6. При добавлении некоторых веществ, называемых промоторами, активность катализатора растет; добавление ингибиторов уменьшает скорость реакции.

### § 19.2. Гомогенный катализ

В гомогенном катализе катализатор представляет собой молекулу или ион, находящиеся в гомогенном растворе. В случае гомогенного катализа катализатор и все реагирующие вещества составляют одну общую фазу.

Главным предположением теории гомогенного катализа является представление о том, что в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с регенерацией катализатора:



Скорость этой реакции

$$v = k_{II} c_A c_B c_K \quad (19.4)$$

пропорциональна концентрации катализатора, а константа скорости подчиняется уравнению Аррениуса. Данная реакция может протекать в две стадии:



При этом возможны два случая. В первом скорость распада комплекса на катализатор и исходный продукт значительно больше скорости второй стадии, в которой образуется конечный продукт. Поэтому концентрация комплексов, называемых при таком типе катализа комплексами Аррениуса, мала. Во втором случае скорость распада комплекса соизмерима со скоростью второй стадии. Концентрация промежуточного комплекса значительна и стационарна. Комплексы такого типа называют комплексами Вант-Гоффа.

Второй случай, как более типичный, рассмотрим более подробно. Так как промежуточное соединение АК находится в равновесии с исходными веществами, то скорости прямой ( $v_1$ ) и обратной ( $v_2$ ) реакций (19.5) должны быть равны. Составив для них кинетические уравнения, получим:

$$k_1 c'_A (c'_K - c'_{AK}) = k_2 c'_{AK} \quad (19.7)$$

где  $(c'_K - c'_{AK})$  — концентрация катализатора, не вступившего в реакцию;  $c'_A, c'_{AK}$  — равновесные концентрации вещества  $A$  и промежуточного соединения  $AK$  соответственно.

Из (19.7) найдем концентрацию промежуточного соединения:

$$c'_{AK} = \frac{k_1 c'_A c'_K}{k_2 + k_1 c'_A} \quad (19.8)$$

Суммарная скорость всего процесса ( $v$ ) определяется скоростью самой медленной стадии, в данном случае второй. Тогда

$$v = k_3 c'_{AK} c'_B \quad (19.9)$$

Подставив в (19.9) концентрацию промежуточного соединения (19.8), получим:

$$v = \frac{k_1 k_3 c'_A c'_K c'_B}{k_2 + k_1 c'_A} \quad (19.10)$$

Уравнение (19.10) указывает на возможность существования двух предельных режимов:



1)  $k_1 c_A \ll k_2$ , тогда

$$v = \frac{k_1 k_3 c'_A c'_K c_B}{k_2}; \quad (19.11)$$

2)  $k_1 c_A \gg k_2$ , тогда

$$v = k_3 c'_K c_B. \quad (19.12)$$

В обоих случаях скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, но порядок реакции по исходным веществам различен. В первом случае он равен двум, а во втором — единице. Вне предельных режимов порядок реакции будет дробным.

Примером гомогенного катализа является реакция термического разложения ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ , катализируемая парами йода. В отсутствие паров йода  $E_a = 191,0$  кДж/моль, в их присутствии  $E_a = 136,0$  кДж/моль. Константа скорости возрастает в 10 000 раз. Это происходит потому, что реакция протекает в две стадии:



Энергия активации каждой стадии меньше, чем энергия активации некаталитической реакции.

К гомогенному катализу относятся многие кислотно-основные реакции, реакции комплексообразования, окислительно-восстановительные реакции, многочисленные реакции гидрирования, сульфидирования и др.

### § 19.3. Кислотный и основной катализ

Кислоты и основания во многих реакциях выполняют функции катализатора, т. е., участвуя в реакции, сами не расходуются (реакции гидролиза, алкилирования, этерификации и др.). Различают три типа кислотно-основного катализа: 1) специфический кислотный (основной) катализ, при котором катализатором служат ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  соответственно; 2) общий кислотный (основной) катализ, который осуществляется любым донором (акцептором) протона; 3) электрофиль-

ный (нуклеофильный) катализ, осуществляемый кислотами и основаниями Льюиса.

Константа скорости первого порядка  $k$  для реакции в буферном растворе может быть линейной функцией  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[HA]$ ,  $[A^-]$ , т. е.:

$$k = k_0 + k_1 [H^+] + k_2 [OH^-] + k_3 [HA] + k_4 [A^-] \quad (19.15)$$

В этом выражении  $k_0$  — константа скорости первого порядка при отсутствии всех каталитических ионов:  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[HA]$ ,  $[A^-]$ , а  $k_i$  — каталитические коэффициенты.

Если существенную роль играет только член  $k_1 [H^+]$ , то говорят, что в реакции проявляется специфический катализ ионами водорода. Если преобладает член  $k_3 [HA]$ , то говорят, что реакция подвержена действию общего кислотного катализа. Если же преобладает член  $k_4 [A^-]$ , то говорят, что реакция подвержена действию общего основного катализа.

Для специфического кислотно-основного катализа, когда скорость некаталитической реакции мала ( $k_0 = 0$ ) (19.15), можно представить в логарифмической форме:

$$\lg k = \lg k_1 - pH \quad (\text{для кислых растворов}); \quad (19.16)$$

$$\lg k = \lg k_2 k_y + pH \quad (\text{для щелочных растворов}), \quad (19.17)$$

где  $k_y = c_{H^+} c_{OH^-}$  — ионное произведение воды.

Уравнения (19.16), (19.17) свидетельствуют, что при специфическом кислотно-основном катализе логарифм константы скорости линейно зависит от рН среды.

Механизм каталитического действия ионов водорода состоит в том, что образуется промежуточное соединение протона и молекулы исходного вещества. За счет этого процесса разрыхляются имеющиеся в исходном веществе химические связи, снижается энергия активации, а далее протонированная форма  $VH^+$  распадается на продукт реакции и катализатор.

#### **§ 19.4. Гомогенно-каталитические реакции, катализируемые комплексными соединениями**

Реакции восстановления, гидрирования, окисления, изомеризации, полимеризации в промышленных условиях осуществляются в

присутствии катализаторов — комплексных соединений (ионов металлов VIII группы таблицы Менделеева Fe, Co, Ni, Ru, а также Cu, Fg, Hg, Cr, Mn). Сущность каталитического действия заключается в том, что ионы металлов выступают как доноры или акцепторы электронов. Химическое взаимодействие между реагирующими молекулами, координированными около центрального иона металла, облегчается благодаря поляризации молекул и понижению энергии отдельных связей. Центральный ион металла является мостиком, облегчающими электронные переходы между реагирующими молекулами.

Каталитическая активность иона металла зависит от энергии связи иона с участниками реакции. Если энергия связи велика или мала, ион металла проявляет слабую каталитическую активность. В первом случае ионы металла столь прочно связываются с реагирующими молекулами, что выводятся из реакции. Во втором случае реагирующие молекулы не могут вытеснить другие присутствующие в растворе лиганды. Получаются координационно-насыщенные комплексы, которые не являются активными катализаторами.

Благодаря широким возможностям в регулировании состава комплексных катализаторов появилась возможность моделирования ряда реакций с участием ферментов, содержащих ионы элементов VIII группы.

### § 19.5. Ферментативный катализ

*Ферменты*, биологические катализаторы белковой природы, ускоряющие химические реакции, необходимые для жизнедеятельности человека, являются наиболее удивительными катализаторами. Для них характерны высокая субстратная специфичность, селективность по отношению к определенным связям субстрата (так в катализе называют реагирующее вещество) и способность к тонкому регулированию активности под действием эффекторов (активаторов и ингибиторов).

Большинство ферментов активны в узком интервале pH (4–9) и температур (273–323)K. Энергии активации ферментативных реакций отличаются невысокими значениями (20–80 кДж/моль).

Высокая организованность процессов ферментативного катализа определяется особенностью взаимодействия в живом организме, свя-

занной с особым сочетанием молекулярного строения ферментов и субстратов. Ферменты представляют собой белки, т. е. состоят из аминокислот, связанных пептидными связями. Молекула фермента имеет чередующиеся полярные группы  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$  и др., а также гидрофобные группы. Многие ферменты состоят из белковой макромолекулы (апрофермента) и кофактора (простетической группы) небелковой молекулы (иона, комплекса), которые в совокупности с белком образуют активный катализатор. В других случаях в активный центр входят боковые функциональные группы полипептидных цепей. Первичная структура фермента обусловлена порядком чередования различных аминокислот. В результате теплового хаотического движения макромолекула фермента изгибается и свертывается в рыхлые клубки. Между отдельными участками полипептидной цепи возникает межмолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию водородных связей. Возникает вторичная структура фермента в форме рыхлой среды. Для каждого фермента вторичная структура вполне определена. Активный центр фермента представляет собой совокупность функциональных групп пептидных связей и гидрофобных участков в молекуле ферментативного белка, на которых осуществляются химические превращения. Группы, входящие в активный центр, ориентируют молекулы субстрата в определенном положении. Активный центр подобен матрице, в которую может войти молекула только определенного строения. Механизм ферментативного катализа состоит во взаимодействии активных центров фермента с субстратом с образованием фермент-субстратного комплекса, который претерпевает затем несколько превращений, в результате которых появляется продукт реакции. Каждая из промежуточных стадий характеризуется более низкой энергией активации, что способствует быстрому протеканию реакции. Этим объясняется высокая активность ферментов.

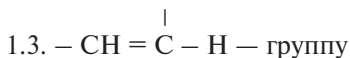
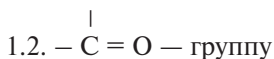
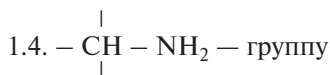
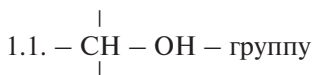
### *Классификация ферментов*

Ферменты делят на классы в зависимости от того, какой тип реакции они катализируют: оксидоредуктазы (катализируют окислительно-восстановительные реакции), трансферазы (катализируют перенос химических групп с одного соединения на другое), гидролазы (катализируют реакции гидролиза), лиазы (разрывают различные связи), изомеразы (осуществляют изомерные превращения), лигазы (катализи-

руют реакции синтеза). Как видно, ферменты отличаются специфичностью и избирательностью. Некоторые катализируют целый класс реакций определенного типа, некоторые только одну реакцию.

В состав многих ферментов входят ионы металлов (металлоферменты). В металлоферментах ионы металла образуют хелатные комплексы, обеспечивающие активную структуру фермента. Металлы с переменной степенью окисления (Fe, Mn, Cu) участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, осуществляя перенос электронов к окислителю. Известно несколько десятков органических соединений, выполняющих функции переноса водорода и электронов. В их состав входят производные витаминов. Ионы тяжелых металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) могут блокировать активные группы ферментов.

Согласно международной договоренности все ферменты классифицируют по следующей схеме:



1. Оксидорудуктазы — катализируют окислительно-восстановительные реакции действуя на:
  2. Трансферазы — катализируют перенос функциональных групп:
    - 2.1. Одноуглеродные остатки.
    - 2.2. Альдегидные и кетонные остатки.
    - 2.3. Ацильные остатки.
    - 2.4. Гликозильные остатки.
    - 2.5. Алкильные остатки.
    - 2.6. Азотистые остатки.
    - 2.7. Группы, содержащие фосфор.
    - 2.8. Группы, содержащие серу.
3. Гидролазы — катализируют разрыв связей с присоединением воды. Действуют на:
  - 3.1. Сложноэфирные связи.
  - 3.2. Гликозильные соединения.
  - 3.3. Эфирные связи.
  - 3.4. Пептидные связи.
  - 3.5. Другие С–N-связи.
  - 3.6. Кислотно-ангидридные связи.

4. Лиазы — катализируют присоединение к двойным связям:
  - 4.1. Углерод–углерод.
  - 4.2. Углерод–кислород.
  - 4.3. Углерод–азот.
5. Изомеразы — катализируют реакции изомеризации.
  - 5.1. Рацемазы
6. Лигазы — катализируют образование связей за счет АТФ:
  - 6.1. С–О-связи.
  - 6.2. С–S-связи.
  - 6.3. С–N-связи.
  - 6.4. С–С-связи.

*Кинетические закономерности ферментативного катализа*

Каталитическую активность ферментов характеризуют единицей — катал (символ — кат), 1 катал соответствует увеличению скорости реакции на 1 моль/с. Удельная каталитическая активность фермента выражается в кат/кг или в моль субстрата, превращаемого в секунду 1 кг субстрата. Молярная каталитическая активность выражается в кат на 1 моль фермента.

Наиболее полной характеристикой кинетических свойств фермента является набор констант скорости и равновесия отдельных стадий.

Основные положения ферментативного катализа можно сформулировать следующим образом:

Уникальные свойства ферментов обусловлены двумя особенностями их структуры: многофункциональным характером активного центра и способностью к конформационным переходам. Специфичность ферментов связана с комплементарностью структуры их активного центра со структурой субстратов. Активный центр располагается, как правило, в полости макромолекулы фермента. Согласно теории Кошланда, эта комплементарность является индуцированной: субстрат в момент взаимодействия с активным центром вызывает такие изменения геометрии фермента, которые соответствуют оптимальной для данной реакции ориентации каталитических групп. Основные причины увеличения скорости химических реакций сводятся к следующему:

1. Благодаря наличию специальных связывающих контактных функциональных групп и гидрофобных участков фермент резко увеличивает концентрацию субстрата вблизи каталитических групп и

осуществляет его прецизионную ориентацию относительно реакционных групп.

2. Наличие в активном центре нуклеофильных и электрофильных групп или целого набора окислительно-восстановительных центров увеличивает вероятность синхронных кислотно-основных и окислительно-восстановительных стадий, характеризующихся пониженной энергией активации.
3. Многоточное связывание субстратов и возникновение уникальной структуры внутри полости активности способствует стабилизации электронных конфигураций, лежащих вдоль координаты реагентов, и выравниванию уровней протяженных состояний.
4. Согласно концепции Ламри, изменение конформации белка при образовании и превращении фермент-субстратных комплексов приводит к нарушению одних контактов и образованию других, к конформационному давлению на субстрат и каталитические группы, и тем понижает энергетические барьеры на пути реакции. При этом выполняется правило комплементарности свободной энергии химической реакции и конформационной энергии макромолекулы, в результате происходит сглаживание энергетического рельефа суммарного процесса.

Для оценки действия различных ферментов введено понятие молекулярной активности, которая определяется числом молекул субстрата, превращающихся под действием одной молекулой фермента в одну минуту. Самым активным из известных ферментов является карбоангидраза, молекулярная активность которой составляет ~36 млн молекул в минуту.

Скорость реакции, катализируемой ферментом, прямо пропорциональна концентрации фермента. При низкой концентрации субстрата реакция имеет первый порядок по субстрату. При больших концентрациях скорость реакции остается постоянной, и порядок реакции становится нулевым (фермент полностью насыщается субстратом). Скорость реакции зависит от температуры и кислотности среды.

Ферментативный катализ играет огромную роль во всех проявлениях жизни, где речь идет о живых существах. Для повышения жизнедеятельности организма и улучшения обмена веществ создано много ферментных препаратов, используемых в качестве лекарств.

венных средств. Широкое распространение получили ферментные препараты при нарушениях функции желудочно-кишечного тракта, связанных с недостаточной выработкой пищеварительных ферментов. Так, при некоторых формах гастрита применяются препараты пепсин или панкреатин. Успешно применяются ферменты и в тех случаях, когда необходимо разрушить накопившиеся в большом количестве белковые образования (при ожогах, гнойных ранах, гнойно-воспалительных заболеваниях легких и т. д.). В этих случаях применяются протолитические ферменты, приводящие к быстрому гидролизу белков и способствующие рассасыванию гнойных скоплений. Для лечения ряда инфекционных заболеваний используют препараты лизоцима, которые разрушают оболочку некоторых болезнетворных бактерий. Очень важны ферменты, которые рассасывают тромбы (сгустки крови внутри кровеносных сосудов). Это плазмин, содержащийся в крови; ферменты поджелудочной железы — трипсин и химотрипсин. На их основе с разными добавками созданы лекарственные ферментные препараты — стрептокиназа, стрептаза и др. применяемые в медицине.

### § 19.6. Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ осуществляется на поверхности раздела фаз. Первой наблюдаемой гетерогенно-каталитической реакцией была осуществленная Пристли (1778) дегидратация этилового спирта на активной глине:



В первой половине XIX в. гетерогенному катализу было посвящено большое количество работ. Много работ было посвящено теоретическому объяснению каталитического действия твердого тела. В дальнейшем развитие учения шло как по пути накопления экспериментальных данных, разработки способов приготовления катализаторов, открытия и изучения новых каталитических процессов, внедрения катализа в химическую промышленность, так и по пути развития теории гетерогенного катализа. Однако успехи теоретиков были значительно более скромными, чем успехи экспериментаторов. И это не случайно. Хотя принципиальной разницы между каталитическими и



некаталитическими процессами нет, и те и другие подчиняются законам химической кинетики, в обоих случаях система реагирующих веществ проходит через некоторое особое активное состояние, в гетерогенных каталитических реакциях наблюдаются специфические особенности. Прежде всего, появляется твердое тело, от свойств которого существенно зависят все явления в целом. Поэтому не случайно, что успехи теории гетерогенного катализа неразрывно связаны с развитием теории твердого тела. Поскольку процесс идет на поверхности, знание строения поверхности катализатора оказывается решающим для развития теории катализа. Отсюда вытекает тесная связь развития теории катализа с развитием экспериментального и теоретического изучения адсорбционных явлений. Сложность гетерогенных процессов, присущая им специфичность, приводят к тому, что теоретические исследования в этой области сегодня еще не завершены. Пока можно говорить о наличии нескольких теоретических концепций, в первом приближении обобщающих те или иные экспериментальные факты.

Наиболее широкое признание получила мультиплетная теория А. А. Баландина, сформулировавшего принципы структурного и энергетического соответствия катализаторов и реагирующих веществ. В отличие от других теорий катализа, мультиплетная теория перевела описание каталитических актов на строгий количественный уровень с учетом межатомных расстояний и валентных углов в каталитическом (мультиплетном) комплексе и величин энергий связей между атомами реагирующего вещества и активным центром. На основе мультиплетной теории и полной классификации дублетных и триплетных реакций, известных и еще не открытых, А. А. Баландин сумел предсказать ряд новых реакций (например, дегидрогенизацию первичных аминов в кетимины и др.) и их активные катализаторы.

Другой известной теорией является теория активных ансамблей, предложенная Н. И. Кобозевым в конце 1940-х гг. Если мультиплетная теория связывает каталитическую активность твердых тел с элементами их кристаллической структуры, то в теории активных ансамблей активные центры рассматривают как докристаллические образования. Докристаллические активные центры состоят из нескольких атомов металла — ансамбли, или по современной терминологии — малые кластеры металлов. Экспериментальной основой теории ансамблей послужили многочисленные опытные факты,

полученные при исследовании каталитических реакций. Среди таких реакций — разложение пероксида водорода, окисление диоксида серы, гидрирование этилена, синтез аммиака на металлах, нанесенных в очень малых количествах (менее 1 мас. %) на инертные оксиды кремния и алюминия. Результаты таких экспериментов вначале представлялись необъяснимыми и малопонятными.

Основные положения теории активных ансамблей заключаются в следующем. Поверхность оксидов, на которые наносятся металлы, морфологически неоднородна, имеет мозаичную структуру и представляет собой совокупность областей миграции. Размер областей миграции намного больше размеров наносимых атомов металла, и эти области миграции отделены друг от друга потенциальными барьерами. В процессе приготовления нанесенного катализатора с малым содержанием металла его атомы распределяются по областям миграции случайным образом. Поэтому их число даже в одинаковых по размеру областях миграции может оказаться различным. Металл может либо оставаться в атомной форме, либо его атомы, свободно перемещаясь в пределах «своей» области миграции, но не переходя ее границ, могут образовывать устойчивые малые кластеры. В то же время активными центрами данной каталитической системы являются только те кластеры, которые состоят из совершенно определенно-го, специфичного для данной реакции числа металлических атомов — одного, двух, трех и т. д.

Общей чертой двух рассмотренных выше теорий катализа является локальный подход. Функциональные свойства активного центра (мультиплета или кластера) рассматриваются как зависимые только от его состава и строения. А вот свойства твердого тела как целого полностью исключаются. Коллективный подход был использован при создании электронной теории катализа, связывающей электронное строение твердого тела с его каталитической активностью. Идея о подобной связи впервые была высказана Л. В. Писаржевским еще в 1920-х гг. Однако дальнейшее развитие она получила лишь в 1940–1950-х гг. в трудах Ф. Ф. Волькенштейна, который сумел показать зависимость адсорбционной способности и каталитической активности полупроводниковых материалов от их электронных свойств.

На практике наиболее часто встречаются два типа гетерогенного катализа: 1) процессы, катализатор которых находится в твердой фа-

зе, а реагирующие вещества — в жидкой; 2) процессы, катализатор которых находится в твердой фазе, а реагирующие вещества — в газовой. Реакция, как правило, происходит (а в некоторых многостадийных процессах начинается) на границе раздела фаз, т. е. на поверхности твердого тела — катализатора.

Гетерогенный процесс можно разделить на пять стадий: 1) транспорт реагирующих веществ к поверхности катализатора (диффузия); 2) адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора; 3) реакция на поверхности; 4) десорбция продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора; 5) транспорт продуктов реакции в объем (диффузия).

В зависимости от условий проведения процесса и его особенностей наиболее медленной может быть любая из пяти стадий, а следовательно, и скорость каталитического процесса может лимитироваться любой из них. Для сравнительной оценки активности катализаторов определяющей является скорость реакции на поверхности. Потому в тех случаях, когда важно получить значение активности катализатора, стараются вести процесс таким образом, чтобы скорость определялась второй, так называемой кинетической стадией.

Адсорбция и десорбция имеют свои закономерности. **Адсорбцией называется процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества на поверхности раздела фаз.** Вещество, на поверхности которого идет процесс адсорбции, называют *адсорбентом*. Адсорбирующееся вещество называют *адсорбатом*. В гетерогенном катализе адсорбентом является катализатор, а адсорбатом — молекула реагирующего вещества (субстрата). Адсорбция субстрата на катализаторе может осуществляться за счет сил взаимодействия, возникающих между молекулами (атомами) катализатора, находящимися на поверхности, и молекулами субстрата (физическая адсорбция). Между молекулами (атомами) катализатора и молекулами реагирующего вещества может протекать химическое взаимодействие (химическая адсорбция или хемосорбция). В результате адсорбции возрастает упорядоченность системы и уменьшается энергия системы и уменьшается энергия активации реакции.

Для гетерогенных процессов особую важность приобретает перемещение вещества из внутреннего объема жидкости или газа к твердой поверхности. Процессы массопереноса подчиняются законам диффузии (см. § 17.7).

### Контрольные вопросы

1. В чем суть гомогенного и гетерогенного катализа?
2. Какие теории гетерогенного катализа вам известны?
3. В чем состоит роль промоторов?
4. Какой катализ называют специфическим кислотно-основным? Какова его сущность?
5. В чем заключается понятие «отравление катализатора»?
6. Какие вещества называются ингибиторами?
7. Как принято классифицировать ферменты?
8. Чем объясняется высокая каталитическая активность ферментов?