

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Е. О. ТОКРАНОВА, А. А. ТОКРАНОВ, А. В. БУЛАНОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И СИНТЕЗА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 04.04.01 Химия

САМАРА
Издательство Самарского университета
2026

УДК 544(075)+66.08(075)+620.22(075)

ББК Г5я7+Л11я7+ЖЗя7

Т510

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. П. П. Пурьгин,

канд. хим. наук А. А. Шмелев

Токранова, Елена Олеговна

Т510 **Физико-химические основы процессов современной химической технологии и синтеза новых материалов:** учебное пособие / *Е. О. Токранова, А. А. Токранов, А. В. Буланова* – Самара: Издательство Самарского университета, 2026. – 85 с.

ISBN 978-5-7883-2311-4

Пособие содержит в себе разделы, посвященные физико-химическим основам процессов современной химической технологии и синтеза новых материалов: основы термодинамики и кинетики химических процессов, современные материалы и их применение, а также рассматривает существующие в настоящее время проблемы химической технологии и материаловедения, перспективы развития некоторых областей химии.

Подготовлено на кафедре физической химии и хроматографии.

УДК 544(075)+66.08(075)+620.22(075)

ББК Г5я7+Л11я7+ЖЗя7

ISBN 978-5-7883-2311-4

© Самарский университет, 2026

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Основы термодинамики химических процессов	7
1.1. Термодинамические системы и процессы.....	8
1.2. Энергетические характеристики термодинамических систем	10
1.3. Первый, второй и третий законы термодинамики	14
Вопросы для самопроверки	18
Список использованной литературы к главе 1	19
Глава 2. Основы кинетики химических процессов	20
2.1. Скорость химической реакции и ее определение.....	20
2.2. Кинетический анализ простых необратимых реакций	26
2.3. Влияние температуры на скорость реакции.....	36
Вопросы для самопроверки	43
Список использованной литературы к главе 2	43
Глава 3. Проблемы химической технологии и материаловедения	45
3.1. Разработка новых каталитических систем.....	45
3.2. Промышленные процессы с использованием новых катализаторов.....	58
3.3. Применение методов моделирования и компьютерной химии	59
Вопросы для самопроверки	69
Список использованной литературы к главе 3	70
Глава 4. Перспективы развития химии	71
4.1. Разработка новых соединений с уникальными свойствами ...	71
4.2. Междисциплинарные исследования.	
Перспективы развития новых областей химии.....	76
Вопросы для самопроверки	83
Список использованной литературы к главе 4	84

Введение

Современная химическая технология сталкивается с целым рядом серьезных вызовов, требующих не только глубоких теоретических знаний, но и новаторских подходов. Одной из ключевых проблем остается необходимость повышения эффективности существующих технологических процессов и снижения их воздействия на окружающую среду. Это включает в себя разработку новых, более селективных катализаторов, которые могли бы работать при более мягких условиях, а также поиск альтернативных, возобновляемых источников сырья. Важно также минимизировать образование побочных продуктов и отходов, что напрямую связано с принципами «зеленой химии».

Еще одна актуальная задача – это создание материалов с заранее заданными свойствами для решения специфических задач в таких областях, как энергетика, медицина и электроника. Современные технологии требуют материалов, обладающих высокой прочностью, термостойкостью, электропроводностью или биологической совместимостью. Разработка таких технологий возможна только благодаря глубокому пониманию физико-химических свойств материалов, влияния на эти свойства строения молекул и природы элементов, составляющих молекулярную структуру. Технологии получения таких материалов часто включает в себя сложные этапы синтеза, модификации и применение современных физико-химических методов исследования.

Не менее важным вопросом является интеграция новых цифровых технологий в химическую промышленность. Использование методов компьютерного моделирования, машинного обучения и искусственного интеллекта открывает беспрецедентные возможности для ускорения исследований, оптимизации производственных процессов и прогнозирования свойств новых материалов. Однако внедрение этих инструментов требует подготовки

специалистов нового поколения, способных работать на стыке химии, информатики и инженерии. Это также подразумевает создание надежных баз данных и разработку эффективных алгоритмов анализа.

Глобальные проблемы, такие как изменение климата, истощение ресурсов и загрязнение окружающей среды, также ставят перед химической технологией новые, комплексные задачи. Необходимо разрабатывать процессы, способствующие улавливанию и переработке углекислого газа, создавать эффективные системы очистки сточных вод и промышленных выбросов, а также находить способы получения чистой энергии. Решение этих вопросов требует междисциплинарного подхода и тесного сотрудничества между учеными и инженерами.

Проблема масштабирования лабораторных разработок до промышленных объемов также остается значимым препятствием. Многие перспективные технологии, успешно апробированные в малых масштабах, сталкиваются с трудностями при переходе к крупнотоннажному производству из-за экономических, технологических или экологических ограничений. Эффективное решение этой задачи требует тщательной проработки всех стадий процесса, начиная от выбора оптимального оборудования и заканчивая вопросами безопасности и контроля качества. Это непрерывный процесс оптимизации, основанный на фундаментальных физико-химических принципах.

Данное учебное пособие призвано стать надежным проводником в мир современной химической технологии и синтеза новых материалов; не просто изложить факты, но и сформировать глубокое понимание взаимосвязей между фундаментальными физико-химическими принципами и реальными технологическими процессами. Настоящее учебное пособие поможет студентам понять, как теоретические знания, полученные на первых курсах, воплощаются в создание инновационных продуктов и решение актуальных задач.

Структура пособия выстроена таким образом, чтобы обеспечить последовательное и логичное погружение в материал. Пособие начинается с роли физико-химических основ, демонстрируя, как глубокое понимание этих принципов является ключом к оптимизации существующих и разработке новых химических процессов. Будут приведены примеры, иллюстрирующие, как знание термодинамики, кинетики, коллоидной химии и других разделов позволяет добиваться большей эффективности и устойчивости производства.

Ключевая часть пособия посвящена практическому применению теоретических концепций, уделяя особое внимание разработке новых каталитических систем, моделированию процессов и созданию инновационных материалов с заданными свойствами.

В заключительных разделах описываются перспективные направления, такие как нанотехнологии, биокатализ и применение искусственного интеллекта в химии. Особое внимание будет уделено тому, как химическая технология вносит вклад в решение глобальных проблем, включая энергетическую безопасность, продовольственную безопасность и создание экологически чистых производств.

Глава 1. Основы термодинамики химических процессов

Понимание физико-химических основ – это ключ к тому, чтобы сделать химические процессы более эффективными и экономичными. Когда мы знаем, как ведут себя молекулы, как они взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой, мы можем управлять этими процессами гораздо лучше. Это похоже на то, как опытный повар знает, как правильно смешать ингредиенты, чтобы получить идеальное блюдо, а не просто хаотично их соединить.

Рассмотрим, к примеру, катализаторы. Их работа основана на тонких физико-химических принципах, таких как энергия активации и адсорбция. Если мы понимаем, как именно катализатор ускоряет реакцию, мы можем разработать новые, более активные и селективные катализаторы. Это напрямую влияет на скорость производства, количество получаемого продукта и даже на образование побочных, ненужных веществ, что снижает затраты на очистку.

Оптимизация также включает в себя выбор правильных условий: температуры, давления, концентрации реагентов. Физическая химия помогает нам предсказать, как эти параметры повлияют на равновесие реакции и скорость ее протекания. Зная термодинамику и кинетику, мы можем найти 'золотую середину', при которой процесс будет идти максимально выгодно, без лишних энергозатрат и с минимальным временем.

Современные методы, такие как моделирование и компьютерная химия, позволяют нам заглянуть внутрь химической реакции, не проводя ее в лаборатории. Мы можем 'увидеть' движение атомов, рассчитать энергетические барьеры и предсказать свойства новых материалов еще до их синтеза. Это значительно ускоряет разработку и снижает риски, позволяя сосредоточиться на самых перспективных направлениях.

Применение этих знаний напрямую ведет к созданию более экологичных технологий. Понимая механизмы реакций, мы можем

минимизировать образование вредных отходов, использовать менее токсичные реагенты и разрабатывать процессы, которые потребляют меньше энергии. Это не только вопрос экономии, но и наша ответственность перед планетой, ведь чистая химия – это залог устойчивого будущего.

Таким образом, владение физико-химическими основами позволяет не просто проводить химические реакции, но и управлять ими, делая производство более предсказуемым, эффективным и безопасным. Это фундамент для инноваций, который позволяет создавать новые материалы и совершенствовать существующие технологии, отвечая на вызовы современного мира.

1.1. Термодинамические системы и процессы

В основе изучения термодинамики лежит понятие термодинамической системы. Это макроскопическое тело (или группа тел), выделенное для изучения и находящееся в определенном термодинамическом состоянии. Всё, что окружает систему и взаимодействует с ней, называется окружающей средой или окружением. Именно взаимодействие системы с окружающей средой определяет характер протекающих в ней процессов.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой, термодинамические системы классифицируют на три основных типа:

- **Открытая система:** обменивается с окружающей средой как энергией (в виде теплоты и работы), так и веществом. Представьте себе костер: он получает вещество (дрова) и отдает в окружающую среду тепло и дым (продукты сгорания).
- **Закрытая система:** обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом. Например, герметично закры-

тый сосуд с газом может нагреваться или охлаждаться (обмен энергией), но количество газа в сосуде остается постоянным (нет обмена веществом).

- **Изолированная система:** не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом. Идеальный термос, теоретически, может служить примером изолированной системы (хотя на практике идеальной изоляции достичь невозможно).

Типы термодинамических процессов

Термодинамический процесс – это изменение состояния термодинамической системы. Процессы классифицируют в зависимости от того, какой параметр остается постоянным. Рассмотрим основные типы:

- **Изотермический процесс:** Протекает при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Например, медленное расширение газа в цилиндре с поршнем, помещенном в термостат (устройство, поддерживающее постоянную температуру).

- **Изобарный процесс:** Протекает при постоянном давлении ($P = \text{const}$). Кипячение воды в открытой кастрюле (давление атмосферы остается постоянным).

- **Изохорный процесс:** Протекает при постоянном объеме ($V = \text{const}$). Нагревание газа в закрытом, не деформирующемся сосуде.

- **Адиабатический процесс:** Протекает без теплообмена с окружающей средой ($Q = 0$). Быстрое сжатие или расширение газа в теплоизолированном сосуде. В двигателях внутреннего сгорания процессы сжатия и расширения топлива в цилиндрах можно приближенно считать адиабатическими.

1.2. Энергетические характеристики термодинамических систем

Внутренняя энергия, работа, теплота

Чтобы лучше понять первый закон термодинамики, необходимо четко понимать, что представляют собой входящие в него величины:

Внутренняя энергия (U) – это общая энергия, содержащаяся в системе. Она включает в себя кинетическую энергию всех молекул (поступательное, вращательное и колебательное движение) и потенциальную энергию взаимодействия между молекулами. Внутренняя энергия является функцией состояния системы, то есть ее значение зависит только от текущего состояния системы (температуры, давления, объема), а не от того, каким путем система пришла в это состояние. Для идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры.

Теплота (Q) – это форма передачи энергии между системой и окружающей средой, обусловленная разностью температур. Теплота не является функцией состояния. Количество теплоты, переданное системе, зависит от процесса, который происходит с системой. Способы передачи тепла включают теплопроводность, конвекцию и излучение.

Работа (W) – это форма передачи энергии между системой и окружающей средой, обусловленная действием силы на расстояние. Работа также не является функцией состояния. Работа, совершенная системой или над системой, зависит от процесса, а не только от начального и конечного состояний.

Пример: «Расчет изменения внутренней энергии при сжатии газа».

Рассмотрим сжатие газа в цилиндре поршнем. Работа, совершаемая поршнем над газом, равна произведению силы, действующей на поршень, на расстояние, на которое он перемещается. Эта работа увеличивает внутреннюю энергию газа.

Предположим, что газ в цилиндре сжимается поршнем. В результате сжатия над газом совершается работа 500 Дж. При этом газ отдает в окружающую среду 200 Дж теплоты. Чему равно изменение внутренней энергии газа?

Используя первый закон термодинамики:

$$\Delta U = Q + W$$

Подставляем значения:

$$\Delta U = (-200 \text{ Дж}) + (500 \text{ Дж}) = 300 \text{ Дж}$$

Ответ: Изменение внутренней энергии газа составляет 300 Дж. Внутренняя энергия газа увеличилась на 300 Дж.

Энтальпия (стандартная энтальпия образования)

Одной из энергетических характеристик термодинамической системы является тепловая функция, или энтальпия.

Энтальпия (H) – это термодинамическая функция состояния системы, определяемая как сумма внутренней энергии системы (U) и произведения давления (P) на объем (V):

$$H = U + PV$$

Энтальпия измеряется в Джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж). Важно понимать, что в термохимии обычно интерес представляет не абсолютное значение энтальпии, а её *изменение* (ΔH) в ходе химической реакции или процесса. Изменение энтальпии равно теплу, поглощенному или выделенному системой при постоянном давлении.

Экзотермическая реакция: Реакция, при которой тепло выделяется в окружающую среду ($\Delta H < 0$).

Эндотермическая реакция: Реакция, при которой тепло поглощается из окружающей среды ($\Delta H > 0$).

Стандартная энтальпия образования (ΔH°): Изменение энтальпии, сопровождающее образование одного моля вещества из простых веществ (элементов) в их наиболее устойчивых аллотропных формах при стандартных условиях (298 К и 101.325 кПа).

Стандартная энтальпия образования простого вещества в его стандартном состоянии равна нулю ($\Delta H^\circ = 0$). Например, $\Delta H^\circ (\text{O}_2(\text{г})) = 0$, $\Delta H^\circ (\text{C}(\text{графит})) = 0$.

Стандартные энтальпии образования обычно приводятся в справочниках термодинамических величин. Они используются для расчета изменения энтальпии химической реакции по закону Гесса:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H^\circ(\text{продукты}) - \sum m \Delta H^\circ(\text{реагенты})$$

где: ΔH° – стандартное изменение энтальпии реакции. n и m – стехиометрические коэффициенты продуктов и реагентов соответственно. ΔH° – стандартные энтальпии образования соответствующих веществ.

В термодинамике внутренняя энергия, энтальпия и теплоемкость называют калорическими свойствами вещества, а удельный объем, давление, температура – термическими свойствами.

Теплоемкость. Удельная и молярная теплоемкость

Теплоемкость (C) – это физическая величина, характеризующая способность вещества поглощать тепловую энергию при изменении температуры. Более точно, это количество теплоты (Q), необходимое для изменения температуры вещества на один градус Кельвина (или Цельсия).

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

где C – теплоемкость (Дж/К или Дж/°C), dQ – количество теплоты (Дж), dT – изменение температуры (К или °C).

Различают:

- удельную (массовую) теплоемкость c , [Дж / кг×К];
- молярную теплоемкость C_m , [Дж/моль×К];
- объемную теплоемкость c' , [Дж/м³ ×К]

Удельная теплоемкость (c) – это количество теплоты, необходимое для изменения температуры единицы массы вещества на один градус Кельвина (или Цельсия). Молярная масса 1 кмоль газа составляет 1 кг, следовательно, удельная теплоемкость определяется из молярной делением ее на молярную массу.

$$c = \frac{Q}{m \Delta T} \quad \text{или} \quad \frac{C_m}{M}$$

где c – удельная теплоемкость (Дж/(кг·К) или Дж/(г·°C)), m – масса вещества (кг или г), M – молярная масса.

Молярная теплоемкость (C_m) – это количество теплоты, необходимое для изменения температуры одного моля вещества на один градус Кельвина (или Цельсия).

$$C_m = \frac{Q}{n \Delta T}$$

где C_m – молярная теплоемкость (Дж/(моль·К) или Дж/(моль·°C)), n – количество вещества (моль).

В связи с тем, что теплота, подводимая в процессе к телу, зависит от вида процесса, являясь функцией процесса, теплоемкость будет свойством системы только тогда, когда процесс будет фиксированным, т.е. будет проходить при постоянном значении каких-либо параметров системы.

Такие теплоемкости называются истинными. Теплоемкость в процессе при постоянном объеме c_v называется изохорной, а теплоемкость в процессе, идущем при постоянном давлении c_p – изобарной.

Разность между теплоемкостями c_v и c_p идеального газа устанавливается формулой Майера, имеющей вид

$$c_p - c_v = R$$

1.3. Первый, второй и третий законы термодинамики

Первый закон термодинамики является одной из фундаментальных основ физики и, по сути, представляет собой закон сохранения энергии, примененный к термодинамическим системам. В простой и ясной форме для закрытой системы он гласит:

Изменение внутренней энергии системы равно сумме теплоты, переданной системе, и работы, совершенной над системой.

Математически это записывается следующим образом:

$$\Delta U = Q - W$$

где ΔU – изменение внутренней энергии системы (разница между конечным и начальным значениями внутренней энергии: $\Delta U = U_2 - U_1$); Q – теплота, переданная системе (считается положительной, если теплота поступает в систему, и отрицательной, если теплота отводится от системы); W – работа процесса (считается отрицательной, если работа совершается над системой (например, сжатие газа), и положительной, если система совершает работу (например, расширение газа)).

Вторая формулировка первого закона термодинамики: невозможно построить периодически действующую машину, которая давала бы работу без затраты энергии извне, или невозможен вечный двигатель первого рода.

Первый закон термодинамики представляет собой математическое выражение общего закона сохранения и превращения энергии.

Утверждение о невозможности получения работы за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии, составляет основное положение второго закона термодинамики.

При рассмотрении положений второго закона чаще всего исходят из аксиом, основанных на частных соображениях о работе тепловых двигателей.

Существует много эквивалентных друг другу формулировок второго закона:

- тепло не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу (формулировка Клаузиуса);
- невозможен процесс, единственным результатом которого состоял бы в поглощении теплоты от нагревателя и полном преобразовании этой теплоты в работу (формулировка Кельвина-Планка);
- невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом действия которой было бы совершение механической работы за счет охлаждения теплового резервуара.

Второй закон указывает на направление протекания процессов в природе. Он определяет, какие процессы возможны, а какие – нет.

Третий закон термодинамики (Теорема Нернста): При приближении температуры к абсолютному нулю энтропия любого вещества в состоянии термодинамического равновесия стремится к нулю. $\Delta S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ К.

Эта формулировка означает, что невозможно достичь абсолютного нуля температуры за конечное число шагов. Также она указывает на то, что абсолютно упорядоченное состояние (например, идеальный кристалл) возможно только при абсолютном нуле температуры.

Например, как объяснить, почему энтропия возрастает при плавлении льда.

При плавлении льда (переходе из твердого состояния в жидкое) происходит следующее:

1. Разрушение кристаллической решетки: лед имеет упорядоченную кристаллическую структуру, где молекулы воды связаны водородными связями и расположены в фиксированных положениях. При плавлении эти водородные связи частично разрушаются.

2. Увеличение свободы движения молекул: в жидкой воде молекулы имеют большую свободу перемещения по сравнению с твердым льдом. Они могут перемещаться, вращаться и колебаться с большей амплитудой.

3. Увеличение числа микросостояний: количество возможных способов расположения и движения молекул воды в жидком состоянии значительно больше, чем в твердом состоянии.

Таким образом, при плавлении льда увеличивается беспорядок в системе, а, следовательно, возрастает энтропия. Переход от упорядоченного твердого состояния к менее упорядоченному жидкому состоянию всегда сопровождается увеличением энтропии. Чтобы осуществить плавление, необходимо передать льду теплоту, которая используется для разрушения кристаллической решетки и увеличения кинетической энергии молекул.

Энтропия

Понятие энтропии является одним из самых фундаментальных и в то же время сложных в термодинамике. Энтропия – мера необратимого рассеяния энергии. В термодинамике введена Клаузиусом в 1865г., который показал, что процесс превращения теплоты в работу подчиняется второму закону термодинамики. Хотя математически энтропия может быть определена как интеграл от отношения изменения теплоты к абсолютной температуре ($dS = dQ/T$), более интуитивно энтропию можно понимать, как меру беспорядка или случайности в системе.

Кристаллическая решетка вещества при низкой температуре – это очень упорядоченная система, где атомы или молекулы расположены в четко определенном порядке. Энтропия такой системы низка.

Газ при высокой температуре – это система с высокой энтропией. Молекулы газа хаотично движутся, сталкиваются друг с другом, и их положение и скорость постоянно меняются.

Чем больше микросостояний (различных способов расположения и движения частиц) соответствует одному макросостоянию (определенным значениям температуры, давления, объема), тем выше энтропия. Вероятность того, что система окажется в более беспорядочном состоянии, значительно выше, чем вероятность ее нахождения в упорядоченном состоянии, потому что существует гораздо больше способов реализовать беспорядок.

Отметим свойства энтропии:

1. Энтропия является функцией состояния, поэтому элемент энтропии dS есть полный дифференциал. Для квазистатического процесса

$$dS = \frac{\partial Q}{T}$$

поскольку dS – полный дифференциал, то

$$\int dS = \int \frac{\partial Q}{T} = 0$$

2. При квазистатических адиабатных процессах энтропия не изменяется, так как при квазистатических процессах $dS = \frac{\partial Q}{T}$, а при адиабатных $\delta Q=0$, поэтому и $dS=0$, т.е. энтропия S является постоянной величиной

3. Энтропия является экстенсивным параметром.

4. Энтропия системы при нестатических, адиабатных процессах возрастает, т.е. $dS>0$, следовательно, для любых адиабатных процессов $dS \geq 0$.

5. Энтропия системы при любых процессах изменяется в соответствии с соотношением $dS \geq \frac{\partial Q}{T}$.

Вопросы для самопроверки

1. Приведите пример открытой системы, связанной с химической реакцией.
2. Какой процесс происходит без теплообмена с окружающей средой и как этого можно достичь на практике?
3. Что такое термодинамическая система открытого типа? Приведите пример из химической технологии.
4. Запишите математическую формулировку Первого начала термодинамики для замкнутой системы. Какой физический смысл имеет работа $Q-W$?
5. Для реакции $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ при стандартных условиях $\Delta H = -571.6$ кДж. Определите, является ли реакция экзотермической или эндотермической.
6. Что физически означает величина $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$? При каких условиях $\Delta G < 0$ для спонтанного процесса?
7. Константа равновесия реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ при 298 К равна $K_c = 3.5 \times 10^8$. Как изменится K_c при повышении температуры, если реакция экзотермическая?
8. Запишите уравнение Клапейрона-Клаузиуса для зависимости давления пара от температуры. Какой вывод следует из этого уравнения для фазового перехода?
9. Почему в замкнутой системе при постоянном давлении и температуре химическое равновесие характеризуется минимумом энергии Гиббса?
10. Сравните теплоемкости C_p и C_v для идеального газа. Выразите разность $C_p - C_v$ через газовую постоянную R .

Список использованной литературы к главе 1

1. Онучак Л.А. Основы химической термодинамики: учеб. пособие для студентов хим. фак. вузов. – М.: Химия, 2023. – 312 с.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики: учеб. пособие. – Уфа: БГАУ, 2020. – 156 с.
3. Чареев Д.А. Фазовые диаграммы: учеб. пособие. Ч. 1. – М.: ИЭМ РАН, 2022. – 89 с.
4. Химическая термодинамика: учеб. пособие / под ред. Ляминой. – Томск: ТПУ, 2021. – 82 с.
5. Основы химической термодинамики: учеб. пособие. – СПб.: ИТМО, 2022. – 112 с.
6. Термодинамика химических процессов: учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология». – СПб.: Политехн. ун-т, 2024. – 256 с.

Глава 2. Основы кинетики химических процессов

2.1. Скорость химической реакции и ее определение

Скорость реакции в газообразных смесях и жидких растворах определяется *изменением количества какого-либо вещества в единице объема за единицу времени*:

$$\omega = \pm \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \quad (2.1)$$

где $\frac{dN}{dt}$ – изменение количества данного вещества в системе в единицу времени, N – число молей вещества, t – время, V – объем системы.

Выражение (2.1) используют со знаком плюс, если скорость определяется по образующемуся в реакцию веществу, в противном случае – со знаком минус. Таким образом, скорость реакции всегда положительна. Выражение (2.1) является строгим определением скорости, пригодном в общем случае и для системы переменного объема. Однако часто пользуются более простым уравнением, пригодным для реакции в системе постоянного объема. Отношение $N/V = c$ – текущая концентрация вещества; можно записать следующее выражение для скорости реакции:

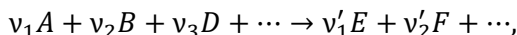
$$\omega = \pm \left(\frac{dc}{dt} \right)_V. \quad (2.2)$$

Уравнение (2.2) показывает, что скорость реакции (при постоянном объеме) представляет собой изменение концентрации данного вещества в единицу времени.

Соблюдая постоянство объема, можно еще более упростить выражение (2.2):

$$\omega = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Если в системе протекает реакция с участием нескольких веществ, например, $A, B, D, \dots$, где $c_1, c_2, c_3, c'_1, c'_2$ текущие концентрации соответствующих веществ:



то для однозначного определения скорости достаточно следить за изменением концентрации какого-либо одного вещества. Изменения концентраций других участников реакции всегда можно найти по соотношениям стехиометрических коэффициентов ν_i .

Так, например, скорость по веществу A можно записать как:

$$\omega = - \frac{dc_A}{dt}.$$

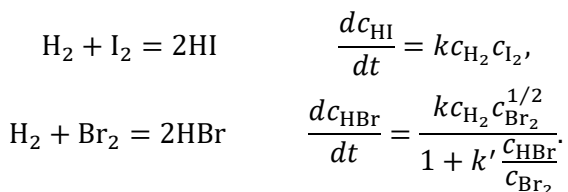
В свою очередь эта скорость связана со скоростями по другим веществам следующим соотношением:

$$\omega = - \frac{dc_A}{dt} = - \frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot \frac{dc_B}{dt} = - \frac{\nu_1}{\nu_3} \cdot \frac{dc_D}{dt} = \dots = \frac{\nu_1}{\nu'_1} \cdot \frac{dc_E}{dt} = \dots.$$

Если температура системы поддерживается постоянной, то скорость реакции определяется концентрациями веществ, участвующих в реакции. В основном следует учитывать концентрации исходных для данной реакции веществ. Однако достаточно часто и концентрации продуктов влияют на скорость. Если продукты реакции ускоряют реакцию, то говорят об *автокатализе*, если же продукты тормозят реакцию, это процесс *автоингибирования*.

Если на скорость реакции влияет вещество, присутствующее в системе в неизменном количестве и не являющиеся непосредственно участником реакции, то такое вещество называют *катализатором*.

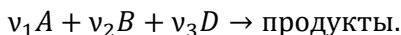
Математическую формулу, связывающую скорость с концентрациями, называют *уравнением скорости реакции* или *кинетическим уравнением*. Очень важно отметить, что в общем случае вид кинетического уравнения нельзя предсказать исходя из стехиометрического уравнения реакции. Например, реакции водорода с парами иода и брома выражаются одинаковыми стехиометрическими уравнениями, но кинетически уравнения для них совершенно различны:



Различия кинетических уравнений объясняется различиям механизмов реакций.

Основной закон кинетики (основной постулат химической кинетики) вытекает из большого числа экспериментальных данных и звучит следующим образом: *скорость элементарной химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, стоящим перед этими реагентами в уравнении реакции*. В случае сложных реакций, протекающих в несколько стадий *скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени*.

Например, рассмотрим эмпирическое уравнение химической реакции:



Математическую формулировку основного закона можно представить в следующем виде:

$$\omega = - \frac{dc_A}{dt} = k c_A^p c_B^q c_D^r \dots.$$

В этом уравнении коэффициент пропорциональности k – *константа скорости реакции* – не зависит от концентраций, очень различен для разных реакций и сильно зависит от температуры. **Физический смысл константы скорости – при $c_A = c_B = c_D = 1 \rightarrow \omega = k$.**

Таким образом, константа скорости реакции k численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Константу скорости реакции k называют также, особенно в зарубежной литературе, *удельной скоростью реакции*.

Для реакций, подчиняющихся уравнению такого типа, можно ввести понятие общего *кинетического порядка* или *порядка реакции* – n . Общий порядок реакции n представляет собой сумму всех показателей степеней при концентрациях в выражении основного закона:

$$n = p + q + r + \dots.$$

При изучении кинетики реакции обычно классифицируют по признаку кинетического порядка. Возможны следующие случаи:

нулевой порядок ($n=0$) – $\frac{dc}{dt} = k_0$;

первый порядок ($n=1$) – $\frac{dc}{dt} = k_1 c$;

второй порядок ($n=2$) – $\frac{dc}{dt} = k_{II} c^2 = k_{II} c_1 c_2$;

третий порядок ($n=3$) – $\frac{dc}{dt} = k_{III} c^3 = k_{III} c_1^2 c_2 = k_{III} c_1 c_2 c_3$.

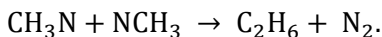
Общий порядок реакции выше третьего практически не встречается. Какой-либо показатель степени, взятый в отдельности, называется порядком реакции относительно данного вещества.

Иногда условия протекания реакции таковы, что концентрации одного или нескольких веществ остаются постоянными или приблизительно постоянными. Тогда соответствующие концентрационные множители можно включить в константу и кажущийся порядок реакции уменьшается. В таких случаях говорят о реакции псевдо -го порядка. Примерами таких реакций могут служить каталитические реакции, когда концентрация катализатора постоянна, реакции в буферных растворах, поддерживающих приблизительное постоянство концентрации ионов водорода, и реакции, когда одно реагирующее вещество содержится в большом избытке по отношению к другим.

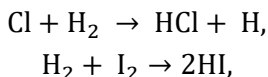
Показатели степеней p , q , r и т.д. могут быть положительные целые числа, дробные и иногда бывают даже отрицательные.

Иногда реакции первого, второго и третьего порядков называют соответственно моно-, би- и тримолекулярными реакциями. Однако это не совсем правильно, т.к. *молекулярность реакции* – число частиц, участвующих в одном элементарном акте реакции. *Молекулярность*, в отличие от порядка реакции, имеет четкий физический смысл, определяющий количество частиц, участвующих в элементарной реакции. Численное значение *молекулярности* приписываемое данной реакции, может измениться с появлением более точных экспериментальных данных.

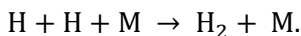
Понятие молекулярности можно применять только в случае простых элементарных реакций, т.е. когда имеется достаточно оснований считать реакцию протекающей в один элементарный акт. К числу элементарных реакций относится, например, разложение азометана



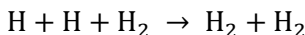
В элементарном акте участвует одна молекула – реакция мономолекулярна. Если в одном акте вступают в реакцию две молекулы:



то такие реакции являются бимолекулярными. При тримолекулярной реакции в одном элементарном акте участвуют три частицы (молекулы). Например, реакция рекомбинации атомов в молекулы являются тримолекулярной:

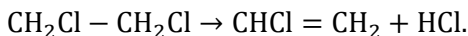


Здесь М – третья частица – в частном случае может быть молекулой водорода или любой другой частицей. Показано, что именно для таких элементарных реакций численные значения молекулярности и кинетического порядка совпадают. Таким образом, реакция типа



является и тримолекулярной и третьего порядка. Для элементарных реакций молекулярность и порядок реакции совпадают.

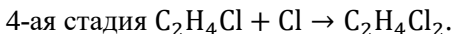
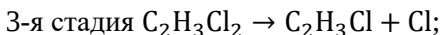
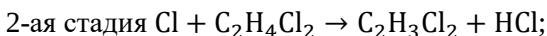
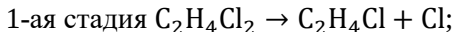
Однако большинство реакций не являются простыми, и порядок не совпадает с молекулярностью. Например, термическое разложение паров дихлорэтана представляется по анализу простой реакцией:



Первоначальное изучение кинетики реакции указывает на первый порядок, т.е. кинетическое уравнение можно представить в следующем виде:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c_{\text{дихлорэтан}}.$$

Однако эта реакция не является мономолекулярной, так как более детальное изучение кинетики показало, что она протекает в несколько стадий:

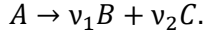


Видно, что первая и третья стадии характеризуются мономолекулярными механизмами, а вторая и четвертая – бимолекулярный механизм. Поэтому, говорить о молекулярности реакции разложения дихлорэтана в целом нельзя. Но можно говорить о ее опытным первом кинетическом порядке.

2.2. Кинетический анализ простых необратимых реакций

Реакции первого порядка

Рассмотрим уравнение реакции первого порядка в общем виде:



Пусть a – число молей вещества A в начальный момент времени $t = 0$, x – число молей вещества A , превратившегося к моменту времени t . Используя основной постулат химической кинетики и понятия скорости реакции, можно записать следующее выражение:

$$\omega = - \frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k \frac{(a-x)}{V}$$

где $(a-x)$ – число молей вещества A , оставшегося к моменту времени t ; V – объем системы; $\frac{a-x}{V} = c$ – текущая концентрация вещества A .

После преобразований можно записать более простой вид кинетического уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x). \quad (2.3)$$

Разделяя в уравнении (2.3) переменные и интегрируя в пределах $0-x$ и $0-t$

$$\begin{aligned} \frac{dx}{a-x} &= k dt \\ \int_0^x \frac{d\xi}{a-\xi} &= k \int_0^t d\tau \end{aligned}$$

получим следующие уравнения:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt,$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (2.4)$$

Из формулы (2.4) видно, что размерность константы скорости реакции первого порядка выражается через обратное время:

$$[k] = \text{время}^{-1} = (\text{с}^{-1}, \text{мин}^{-1}, \text{ч}^{-1}).$$

В зависимости от используемых единиц измерения времени значения константы скорости реакции численно будут различаться. Например:

$$k \text{ (ч}^{-1}\text{)} = \frac{1}{60} k \text{ (мин}^{-1}\text{)} = \frac{1}{3600} k \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

Так как в формулу (2.2) входит отношение количеств (или концентраций) a и $a-x$, то значение k не изменится, если это отношение заменить отношением числа молекул или других величин, пропорциональных числам молей. Следовательно, формулу (2.2) можно записать в следующем виде:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c},$$

где c – текущая концентрация вещества A ; N_0 – исходное число молекул вещества A ; N – текущее число молекул A .

Потенцирование уравнения (2.4) приводит к экспоненциальной зависимости количеств прореагировавшего и непрореагировавшего вещества A от времени:

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

$$a - x = ae^{-kt}.$$

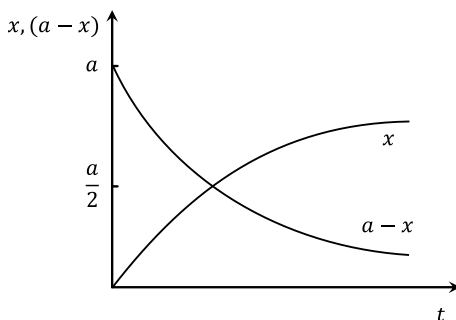


Рис. 2.1. Зависимость $a - x$ и x от времени в реакциях первого порядка

На рисунке 2.1 изображены зависимости $a - x$ и x от времени. Время $\tau_{1/2}$, по достижении которого прореагирует половина исходного количества вещества A , называют временем полупревращения вещества или (в случае реакции первого порядка) периодом полураспада вещества A . Время полураспада для реакции первого порядка равно:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Видно, что в реакциях первого порядка время полупревращения не зависит от количества (концентрации) исходного вещества.

Обратная величина константы скорости реакции первого порядка имеет смысл средней продолжительности жизни молекул A .

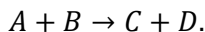
Примерами необратимых реакций первого порядка являются все реакции радиоактивного распада, реакции изомеризации молекул, разложения некоторых сложных молекул в газовой фазе (N_2O_5 ,

CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{N} = \text{NCH}_3$ и т.п.), некоторые реакции в растворе – инверсия сахарозы, гидролиз сложных эфиров в присутствии сильных кислот как катализаторов.

Примечание: реакции, подобные рассмотренным в растворах, часто называют реакциями псевдопервого порядка из-за того, что в них истинный второй порядок снижен благодаря значительному избытку одного из реагентов (воды или другого растворителя), концентрация которого практически не меняется в ходе реакции и порядок реакции определяют по одному из реагентов.

Реакции второго порядка

Рассмотрим реакцию второго порядка



На основании основного постулата химической кинетики можно записать следующее выражение:

$$\omega = k(a - x)(b - x),$$

где a и b начальные концентрации A и B ; x – текущая концентрация C или D . Разделим переменные и проинтегрируем левую часть этого уравнения методом неопределенных коэффициентов, для чего представим дробь $\frac{1}{(a-x)(b-x)}$ в виде суммы двух дробей:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= kdt \\ \frac{1}{(a-x)(b-x)} &= \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} \end{aligned} \tag{2.5}$$

или

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{Ab + aB - (A+B)x}{(a-x)(b-x)}. \quad (2.6)$$

Сопоставляя числители слева и справа в этом уравнении, получим:

$$\begin{aligned} A + B &= 0, \text{ или } A = -B; \\ Ab + aB &= 1, B = 1/(a-b), A = -1/(a-b), \end{aligned}$$

Подставим эти значения A и B в уравнения (2.5) и (2.6) и, интегрируя последнее, получим:

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{d\xi}{(a-\xi)(b-\xi)} &= -\frac{1}{a-b} \int_0^x \frac{d\xi}{a-\xi} + \frac{1}{a-b} \int_0^x \frac{d\xi}{b-\xi} = \\ &= \frac{1}{a-b} \left[-\ln \frac{a}{a-x} + \ln \frac{b}{b-x} \right] \end{aligned}$$

и

$$\frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt,$$

откуда

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]. \quad (2.7)$$

Из формулы (2.7) видно, что размерность константы следующая:

$$[k] = \text{время}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}.$$

В зависимости от используемых единиц измерения времени (с, мин и т. п.) и концентраций (моль/л, молекул/см³ и т. п.) численные значения одних и тех же констант скорости реакций второго порядка будут различаться и иногда на несколько порядков. Например, константы скорости газовых реакций, выражаемые обычно в см³/(молекула·с), отличаются на 22 порядка от тех же констант скорости реакций, выраженных в л/(моль·мин):

$$k \left(\frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}} \right) = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 60}{1000} k \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}} \right) = 3,6 \cdot 10^{22} k \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}} \right).$$

Если вещества A и B взяты в равных количествах или реакция идет с участием молекул только одного вещества, то при постоянстве объема удобно в качестве переменной использовать текущую концентрацию исходных веществ $[A] = [B] = c$ и рассматривать кинетическое уравнение:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2.$$

Константа скорости рассчитывается по следующим уравнениям:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right),$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}.$$

Период полупревращения рассчитывается по следующему уравнению:

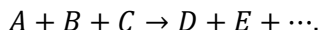
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}.$$

Время полупревращения для реакции второго порядка зависит от начальных концентраций реагирующих веществ.

По типу необратимых реакций второго порядка протекает большое число гомогенных реакций в газовой фазе и в растворе.

Реакции третьего порядка

Рассмотрим наиболее простой случай таких реакций, когда все вещества взяты в равных количествах (числа молей) и реагируют в эквивалентных соотношениях:



Скорость такой реакции может быть записана в следующем виде:

$$\begin{aligned} \omega &= -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k' \left(\frac{a-x}{V} \right)^3, \\ -\frac{dc}{dt} &= kc^3. \end{aligned} \quad (2.8)$$

После разделения переменных в уравнении (2.8) и его интегрирования получим:

$$-\frac{dc}{c^3} = kdt,$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) \quad (2.9)$$

или

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{c_0^2 - c^2}{c_0^2 c^2} \right).$$

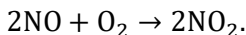
Из уравнения (2.9) видно, что размерность константы скорости реакции третьего порядка выражается:

$$[k] = \text{время}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-2}.$$

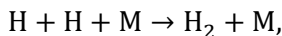
Выражение для времени полупревращения в реакциях третьего порядка имеет следующий вид:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}.$$

Реакций третьего порядка между молекулами известно очень мало. Например, это реакции взаимодействия оксида азота (II) с кислородом, водородом или с галогенами:



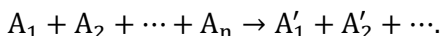
Широко распространены реакции рекомбинации свободных атомов и радикалов в газовой фазе в присутствии третьей частицы, например:



идущие по третьему порядку.

Реакции n -го порядка

Хотя реакции более высокого порядка, чем третий, практически не встречаются, в общем случае можно получить выражения для константы скорости и времени полупревращения в реакции n -го порядка. Пусть все вещества взяты в равных количествах (числа молей) и реагируют в эквивалентных соотношениях:



Кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n. \quad (2.10)$$

Разделяя переменные в уравнении (2.10), и интегрируя, найдем выражение для константы скорости:

$$-\frac{dc}{c^n} = kdt,$$
$$k = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right).$$

Время полупревращения в реакциях n -го порядка рассчитывается по формуле:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}}.$$

Реакции нулевого порядка

Константа скорости для реакций нулевого порядка рассчитывается по следующему уравнению:

$$k = \frac{c_0 - c}{t}.$$

Размерность константы скорости следующая:

$$[k] = \text{время}^{-1} \cdot \text{концентрация}.$$

Время полупревращения для реакции нулевого порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}.$$

Нулевой порядок по веществу встречается в гетерогенных реакциях и в реакциях с нетермической активацией.

2.3. Влияние температуры на скорость реакции

Основной постулат химической кинетики можно записать в следующей общей форме:

$$\omega = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} \dots \quad (2.11)$$

Из анализа выражение (2.11) видно, что скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ.

Правило Вант-Гоффа – «при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза».

В математической форме правило Вант-Гоффа выражается в следующем виде:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}.$$

При температурах близких к комнатной для многих реакций температурный коэффициент $\gamma = 2 \div 4$ (~ 3).

Использование величины температурного коэффициента γ позволяет приближенно оценить изменение скорости реакции при увеличении температуры на некоторое число градусов, кратное $10m$ – значение m может быть целым и дробным. Правило Вант-Гоффа в общем виде выглядит:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{k_{T+10m}}{k_T} = \gamma^m.$$

В уравнении (9.1) концентрации и порядок реакции практически не зависят от температуры. От температуры зависит константа скорости k . Эмпирическим путем было установлено, что константа скорости зависит от температуры следующим образом:

$$\lg k = b - \frac{a}{T},$$

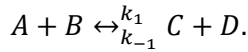
где a и b – константы, T – абсолютная или термодинамическая температура.

Вант-Гофф и Аррениус показали, что теоретическим обоснованием этого закона является соотношение константы равновесия K_c и температуры, известное как изохора Вант-Гоффа:

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (2.12)$$

где K_c – константа равновесия в единицах концентраций; ΔE – изменение энергии.

Рассмотрим реакцию



В состоянии равновесия можно записать следующее равенство:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D].$$

Константа равновесия запишется следующим образом:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (2.13)$$

С учетом выражения (2.13) уравнение (2.12) преобразуется в следующий вид:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}. \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14) можно выразить через два уравнения:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1^\ddagger}{RT^2} + I,$$

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}^\ddagger}{RT^2} + I,$$

где $\Delta E = E_1^\ddagger - E_{-1}^\ddagger$ и I – постоянная интегрирования.

Для большинства реакций постоянная интегрирования I равна нулю и Аррениусом было представлено следующее уравнение в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E^\ddagger}{RT^2},$$

где k – константа скорости и $E^\ddagger$ – **энергия активации**.

Уравнение Аррениуса в экспоненциальной форме:

$$k = A \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT}\right),$$

где A – константа, называемая **предэкспоненциальным множителем**.

Понятие энергии активации

Из вышеприведенных рассуждений следует, что путь прямой реакции сопровождается изменением энергии $E_1^\ddagger$, протекание обратной реакции сопровождается изменением энергии $E_{-1}^\ddagger$. На рис. 2.2 представлен энергетический профиль рассматриваемой реакции.

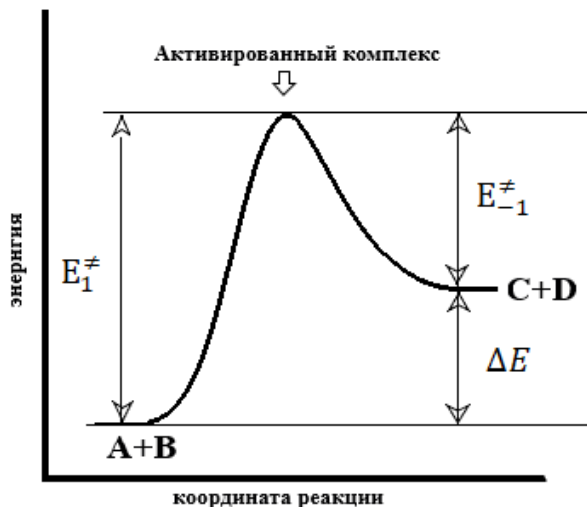


Рис.2.2. Энергетический профиль рассматриваемой реакции

Промежуточное состояние называют **переходным состоянием** или **активированным комплексом**. Таким образом, чтобы образовать активированный комплекс и превратиться в $C + D$, молекулы A и B должны обладать энергией $E_1^{\neq}$, которая называется **энергией активации**. Это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы $A + B$, чтобы происходила реакция с образованием $C + D$. Энергию активации считают барьером потенциальной энергии. Чем ниже барьер, тем больше активированных молекул и тем выше скорость реакции.

Экспериментальное определение энергии активации

Константа скорости реакции зависит двух факторов:

- от частоты столкновений между молекулами реагентов;
- от величины энергии активации.

В уравнение Аррениуса в экспоненциальной форме предэкспоненциальный множитель A – связан с частотой столкновений и имеет размерность константы скорости, а $E^{\neq}$ – энергия активации.

Интегральная форма уравнения Аррениуса в логарифмическом виде выглядит следующим образом:

$$\ln k = \ln A - \frac{E^\ddagger}{RT}.$$

Таким образом, опытную энергию активации можно определить из зависимости $\ln k$ от $1/T$. Тангенс угла наклона этой зависимости равен $(-E^\ddagger/R)$. На рисунке 2.3 представлена зависимость в координатах уравнения Аррениуса.

Способы активации молекул

Способы активации молекул обычно разделяются на термические и нетермические. При термическом возбуждении активация происходит за счет обмена энергией в результате столкновения молекул. Чем выше температура газа, тем больше доля молекул, имеющих достаточно высокие энергии, и тем вероятнее активация молекул. Реакции с нетермическим характером активации рассматриваются в специальных разделах физической химии. К ним относятся например: реакции под действием излучения (фотохимия); реакции в электрических разрядах или плазме (газовая электрохимия или химия плазмы); реакции под воздействием частиц радиоактивного распада или рентгеновского излучения (радиохимия).

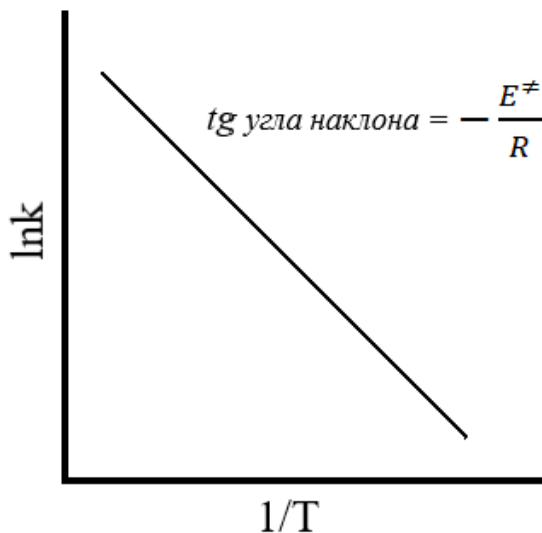
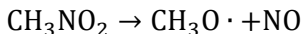


Рис. 2.3. Зависимость константы скорости от температуры (в координатах уравнения Аррениуса)

Величина энергии активации зависит от энергетического состояния молекул, вступающих в химическую реакцию. Для реакций между валентнонасыщенными молекулами процесс активации очень часто заключается в аккумуляции энергии на одной из связей молекулы, приводящим к разрыву связи и являющемся началом реакционного процесса. В этих случаях энергия активации близка к энергии разрыва связи и составляет несколько десятков ккал/моль. Например, при мономолекулярном распаде нитрометана



энергия активации реакции составляет 34 ккал/моль, а энергия разрыва связи $\text{CH}_3\text{O} - \text{NO}$ составляет 37,7 ккал/моль.

Реакции рекомбинации атомов или свободных радикалов протекают, как правило, с нулевой или близкой к нулевой энергией активации.

Реакции между валентнонасыщенными молекулами и атомами или свободными радикалами имеют промежуточную энергию активации, составляющую обычно от 10 до 30 ккал/моль.

Вопросы для самопроверки

1. Скорость химической реакции
2. Закон действующих масс.
3. Молекулярность и порядок реакции.
4. Влияние температуры на скорость реакции.
5. Правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса, описывающие зависимость скорости реакции от температуры.
6. Понятие энергии активации.
7. Способы активации молекул.

Список использованной литературы к главе 2

1. Буланова А.В., Шафигулин Р.В., Копытин К.А. Физическая химия. Химическая кинетика: учеб. пособие. – Самара: Изд-во Самар. ун-та, 2023. – 192 с.
2. Буланова А.В. Кинетика и катализ: учеб. пособие. – Самара: Самар. гос. аэрокосмич. ун-т, 2006. – 156 с.
3. Семиохин, И. А. Кинетика химических реакций: учебное пособие / И. А. Семиохин, Б. В. Страхов, А. И. Осипов. – Москва: Изд-во МГУ, 1995. – 351 с.
4. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учеб. для вузов / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.]. – Москва: Высш. шк., 2001. – 319 с.
5. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – Москва: Высш. шк., 1984. – 463 с.
6. Романовский, Б. В. Основы химической кинетики / Б. В. Романовский / Москва: Изд-во «Экзамен», 2006. – 416 с.

7. Черепанов, В. А. Химическая кинетика: учебное пособие / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 132 с.
8. Еремин, Е. Н. Основы химической кинетики / Е. Н. Еремин / – Москва: Высш. школа, 1976. – 375 с.
9. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа: учебное пособие / под ред. В. В. Лунина. – Москва: Издательский центр «Академия», 2003. – 256 с.
10. Основы физической химии. Ч. 1 / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.]. – Москва: Лаборатория знаний, 2019. – 348 с.

Глава 3. Проблемы химической технологии и материаловедения

3.1. Разработка новых каталитических систем

Катализ играет важнейшую роль в современной химической промышленности, обеспечивая возможность проведения химических реакций с большей скоростью, селективностью и при более мягких условиях. Разработка новых и усовершенствованных каталитических систем является актуальной задачей, направленной на повышение эффективности химических процессов, снижение энергозатрат и минимизацию негативного воздействия на окружающую среду.

Проблемы в катализе

Эффективность катализатора определяется тремя основными характеристиками:

1) Активность – мера того, насколько быстро катализатор ускоряет химическую реакцию. Высокоактивный катализатор позволяет проводить реакцию за более короткое время или при более низких температурах. Активность катализатора часто характеризуется числом оборотов (Turnover Number, TON) – количеством молекул продукта, образующихся на один активный центр катализатора за время реакции, и частотой оборотов (Turnover Frequency, TOF) – числом оборотов в единицу времени.

2) Селективность – способность катализатора направлять реакцию по желаемому пути, образуя целевой продукт с минимальным количеством побочных продуктов. Высокоселективный катализатор уменьшает затраты на очистку целевого продукта и снижает образование нежелательных отходов. Селективность обычно выражается в процентах выхода целевого продукта от теоретически возможного.

3) Стабильность – способность катализатора сохранять свою активность и селективность в течение длительного времени работы. Нестабильные катализаторы быстро дезактивируются из-за различных факторов, таких как отравление (связывание примесей с активными центрами), спекание (слипание наночастиц), вымывание активного компонента и т.д., что требует частой замены или регенерации катализатора, приводя к экономическим потерям и остановкам производства.

Решение проблем селективности, активности и стабильности катализаторов является сложной и многогранной задачей, требующей комплексного подхода.

Во-первых, необходим рациональный дизайн катализаторов. Разработка катализаторов с заданными свойствами на основе понимания механизма реакции и влияния структуры катализатора на его активность и селективность. Это включает выбор оптимального материала катализатора, создание активных центров с определенной электронной структурой и геометрией, оптимизацию размера и формы наночастиц, и использование различных промоторов и модификаторов. Во-вторых, все чаще привлекается использование нанотехнологий. Применение наночастиц и наноструктур в качестве катализаторов или носителей каталитически активных компонентов позволяет увеличить площадь поверхности катализатора, улучшить его дисперсность и стабильность, а также контролировать размер и форму активных центров. В-третьих, использование носителей – иммобилизация катализаторов: Закрепление каталитически активных компонентов на твердых носителях (например, оксидах металлов, цеолитах, полимерах) позволяет улучшить стабильность катализатора, упростить его отделение от продуктов реакции и обеспечить возможность повторного использования. В-четвертых, для придания новых свойств используется модифика-

ция поверхности катализаторов. Обработка поверхности катализаторов различными химическими веществами или физическими методами (например, плазмой, ионной имплантацией) позволяет изменить ее электронные и адсорбционные свойства, улучшить активность и селективность катализатора. Добавление небольших количеств других веществ (промоторов) в состав катализатора может значительно улучшить его активность, селективность и стабильность. Механизм действия промоторов может быть различным, например, изменение электронной структуры активных центров, стабилизация наночастиц, улучшение дисперсности катализатора и т.д. Использование ионных жидкостей, сверхкритических флюидов и других нетрадиционных реакционных сред может улучшить растворимость реагентов, повысить селективность реакции и облегчить отделение продуктов реакции от катализатора.

В-пятых, необходимо оптимизировать условия реакции, то есть выбирать оптимальную температуру, давление, состав реакционной смеси и другие параметры процесса, которые могут значительно повлиять на активность, селективность и стабильность катализатора.

Все чаще при разработке катализаторов стали использовать компьютерное моделирование. Применение методов компьютерного моделирования (например, *ab initio*, DFT) позволяет изучать механизм реакции на молекулярном уровне, предсказывать свойства катализаторов и оптимизировать их структуру.

Разработка нанокатализаторов

Приставка *нано* подразумевает одну миллиардную часть чего-либо (10^{-9}). Активное изучение в области нанотехнологий и нанонауки началось в 1980-х гг. с разработки соответствующих методов получения наноструктур (например, фуллерены, кластеры металлов). В это же время были созданы средства наблюдения, исследо-

вания нанообъектов, такие как сканирующий туннельный микроскоп (Г. Биннинг и Г. Рорер, Э. Руска) и атомно-силовой микроскоп (Г. Биннинг и др.).

В диапазоне размеров от 1 до 100 нанометров меняются как физические, так и химические свойства любых соединений. Многообразие структур в наномире определяет квантовый характер наносостояния и особые статистические законы, преобладающие на наноуровне. Наносистемы далеки от состояния равновесия вследствие наличия развитой поверхности. Положение атомов вблизи поверхности геометрически и физически отличны от положений в объеме кристалла и состав приповерхностного слоя не совпадает со стехиометрическим составом химического соединения.

Объединение атомов с размерами от 5 до 100 нм (содержит 103–108 атомов) представляет собой *наночастицу*. Сложное объединение нескольких атомов или молекул, размером от 1 до 5 нм (до 104 атомов) – *кластер*. Подобные объединения являются основными «элементами» для формирования цепочки нанообъектов из наномира в макромир через микромир: *изолированные одиночные нанокластеры* → *Наносистемы* → *Наноструктуры* → *Наноматериалы* → *Наноустройства* → *Нанотехнологии*.

Наносистема – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, проявляющихся в виде квантово-размерных, синергетически-кооперативных эффектов и других явлений и процессов, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

Наноструктура – совокупность наноразмерных объектов естественного или искусственного происхождения, свойства которой определяются не только размером структурных элементов, но и их взаимным расположением в пространстве.

Нanomатериалы – вещества и композиции веществ, представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную или неупорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и (или) химического взаимодействий при кооперации наноразмерных элементов.

Наноразмерные устройства – микроскопическое устройство, созданное с помощью нанотехнологий.

Нанотехнология – совокупность методов и способов синтеза, сборки, структуро- и формообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов, включая систему знаний, навыков, умений, аппаратурное, материаловедческое, метрологическое, информационное обеспечение процессов и технологических операций, направленных на создание материалов и систем с новыми свойствами, обусловленными проявлением наномасштабных факторов.

Нанокластеры классифицируют по способу получения, по различию линейных размеров и др.

Согласно первой классификации выделяют 2 группы:

1. изолированные и слабо взаимодействующие нанокластеры (молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры, углеродные кластеры и фуллерены, ван-дер-ваальсовы кластеры, коллоидные кластеры);

2. твердотельные нанокластеры и наноструктуры, матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры, кластерные кристаллы и фуллериты, компактированные наносистемы и нанокompозиты, нанопленки и нанотрубки.

Классификация по различию в линейных размерах содержит:

0D – свободные и стабилизированные нанокластеры, квантовые точки, фуллерены;

1D – нанонити, наностержни, наноленты, нанотрубки;

2D – нанопластины, тонкие пленки, пленки Лэнгмюра-Блоджетт, адсорбционные и самособирающиеся монослои и пр.;

3D – наночастицы, нанокомпозиты и самоорганизующиеся нанообъекты.

Молекулярные кластеры металлов – многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых находится окруженный лигандами остов из атомов металла, находящихся на расстояниях до 0.35 нм, допускающих прямое взаимодействие металл-металл. Металлический остов – цепи различной длины, полиэдры, разветвленные циклы и их комбинации, а ядро кластера включает более двух атомов.

Молекулярные лигандные кластеры металлов формируются из металлокомплексных соединений в результате химических реакций в растворе, наиболее распространены методы конденсации и восстановления комплексов металлов. Ядро в кластерах металлов может включать от единиц до нескольких тысяч атомов и такие образования (M_mL_n) подразделяют на: малые ($m/n < 1$) до 12 атомов; средние ($m/n \approx 1$); большие ($m/n > 1$) и гигантские ($m \gg n$) более 150 атомов. В качестве лигандов могут выступать как отдельные (H, Cl, Br, и др.), так и группы атомов или молекулы (NO, CO, арены, олефины и др.).

Газовые безлигандные кластеры – кластеры алюминия, щелочных металлов, ртути, переходных металлов, обычно стабильны в вакууме и их получают испарением с поверхности твердого тела или жидкости; с помощью сверхзвукового сопла или газовой агрегации.

Коллоидные кластеры образуются в результате химических реакций в растворах. Они имеют размеры 1 - 100 нм и могут в течение длительного времени находиться в жидкой фазе без осаждения и коагуляции. Это осуществляется благодаря слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверх-

ности. Коллоидные кластеры могут быть: гидрофильные (лиофильные) и гидрофобные (лиофобные). Первые могут образовывать прочные сольватные комплексы с молекулами адсорбированного растворителя. Типичные представители лиофильных кластеров – оксиды железа, кремния и других металлов. Поверхность коллоидных кластеров для предотвращения агрегации пассивируют поверхностно-активными веществами (ПАВ) или лигандами (например, органилфосфины, тиолы, фенантролин).

Микро- или наноэмульсии – изотропные дисперсии двух не смешивающихся жидкостей, также относятся к коллоидным наносистемам. Микроэмульсии и входящие в нее мицеллы могут быть прямыми (масло в воде) или обратными (вода в масле). Последние применяют для образования твердых нанокластеров, например, кластеры Pd, Pt, Rh, Ir (3÷5 нм) и биметаллические кластеры. Реакции осаждения в микроэмульсиях позволяют получить кластеры оксидов, карбонатов, сульфидов металлов, из которых могут образовываться двумерные и трехмерные наноструктуры.

Твердотельные нанокластеры получают путем различных превращений в твердой фазе: химических, фотохимических (например, облучение халькогенидов серебра) и механохимических реакций (используются шаровые и планетарные мельницы, вещество измельчается и создаются химически активные поверхности, что позволяет получить новые сплавы и интерметаллиды металлов при температурах ниже температуры плавления), спекания (например, реакция термического разложения оксалата железа), переходах аморфной фазы в кристаллическую, под действием высоких давлений со сдвигом.

Матричные нанокластеры – кластеры, заключенные в твердотелную матрицу, предотвращающую процессы агрегации. В зависимости от размера и свойств поверхности пор матрицы можно варьировать размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и

взаимодействие кластера с матрицей. Выделяют несколько направлений их синтеза:

1. Метод низкотемпературной изоляции кластеров в матрице инертных газов (совместная конденсация большого количества инертного газа, например аргона, и кластеров металла).

2. Ультрамалые кластеры в цеолитах. Цеолиты имеют кристаллически упорядоченную структуру из кремний-кислородных и алюмокислородных тетраэдров и позволяют получать организованные наноструктуры.

3. Пористые матрицы позволяют проводить химические реакции в объеме нанореактора, как с применением растворов (путем пропитки матрицы солями и комплексами металла с проведением последующих реакций), так и твердотельных реакций. Например, получение нерастворимых нанокластеров гидроксида железа на стенках пор полисорба – сополимера стирола и дивинилбензола.

4. Молекулярные нанокомпозиты – супрамолекулярные наноструктуры на основе полимеров (блок-сополимеров и гибридных сополимеров) и биополимеров (например, белки и полинуклеотиды).

Нанокомпозиты – продукт сочетания хотя бы двух разнородных материалов с выраженной границей раздела фаз, причем по крайней мере хотя бы один из них должен иметь нанометровые (1-100 нм) размеры не менее чем в одном направлении.

Нанокомпозиты, по сравнению с обычными композитами, обладают более легким весом благодаря низкому содержанию наполнителя; низкой стоимостью; улучшенными свойствами (механические, термические, электрические, оптические и др.).

Полимерный нанокомпозит – двухфазный материал, в котором органическая и неорганическая фазы распределены в друг друге на наноуровне.

Выделяют следующие пути синтеза нанокомпозитов:

1. «Сверху-вниз» – измельчение крупных частиц до наноразмера;

2. «Снизу-вверх» – сборка наночастиц из отдельных атомов (или ионов с последующим восстановлением) до наночастиц необходимого размера в присутствии полимерной матрицы или ее прекурсора.

Используя наиболее распространенный метод «снизу-вверх», исследователь может, варьируя состав и свойства исходных компонентов предсказать, задать характеристики синтезируемых наночастиц, прогнозируя условия зарождения и роста их на всех стадиях.

Данная стратегия обеспечивает получение гибридных нанокompозитных материалов и охватывает путь от молекулярных прекурсоров или наностроительных блоков заданной структуры до конечных продуктов в форме частиц, волокон, пленок, монолитов.

В настоящее время особое внимание при синтезе нанокомпозитов отводится присутствию в них биологически активных частиц. Взаимодействие биополимеров с наночастицами имеет важнейшее значение в ферментативном катализе, биосорбции и др. Для этого применяют природные или синтетические белки и полисахариды, биоразлагаемые сложные полиэферы, альгинаты, декстраны, гидроксипатиты, хитозан и др.

Для получения наночастиц широко распространены биосинтетические методы как сравнительно простые, эффективные и реализующие на всех стадиях принцип «зеленой» химии. Растительные биомассы и экстракты восстанавливают ионы металлов в массе и при внеклеточном получении *нанобиокомпозитов*. При этом высокомолекулярные компоненты биомасс одновременно стабилизируют формирующиеся наночастицы.

Золь-гель процесс позволяет получать биотехнологически важные ферменты, ферментные электроды, биосенсоры, компоненты биоактивных оптических датчиков, инкапсулирующие объекты для доставки лекарств и т.п. Используемые органические полимеры

в большинстве случаев являются биотолерантными. Например, мягкие условия гидролиза и конденсации-полимеризации мономерных алкоксидов металлов, а также умеренные температуры процесса, позволяют на стадии формирования матрицы захватывать в ловушку белки без их денатурации. Создавая подобные покрытия поверхности металлических имплантов, достигается их интеграция в костную ткань и связывание с ней.

Наноматериалы в основном характеризуются такими параметрами как дисперсность (размер наночастиц) и морфология (форма наночастиц). Они определяются размерностью, степенью анизотропии, формой, удельной поверхностью материала.

В зависимости от состава наноматериалы делят на органические (полимерные и биологические наноструктуры), неорганические (керамика, металлы и сплавы) и органо-неорганические (металлорганические и металлополимерные).

Нанокатализаторы представляют собой каталитические системы, в которых хотя бы один из компонентов (активный компонент, носитель, промотор) имеет размер в нанометровом диапазоне (1-100 нм). Применение наночастиц и наноструктур в катализе открывает новые возможности для управления активностью, селективностью и стабильностью катализаторов.

Основные виды нанокатализаторов:

- Наночастицы благородных металлов (Au, Pt, Pd, Rh, Ru) широко используются в качестве катализаторов в различных реакциях, таких как окисление CO, гидрирование алкенов, реакции кросс-сочетания и др. Размер, форма и состав наночастиц могут быть точно контролируемы, что позволяет настраивать их каталитические свойства.

- Наночастицы оксидов металлов (TiO₂, CeO₂, ZnO, Fe₂O₃) используются в качестве катализаторов или носителей каталитически

активных компонентов. Они обладают высокой термической стабильностью, механической прочностью и адсорбционной способностью.

- Углеродные нанотрубки и нановолокна, а также нанотрубки и нановолокна оксидов металлов используются в качестве носителей каталитически активных компонентов. Они обладают высокой площадью поверхности, механической прочностью и химической инертностью.

- Дендримеры представляют собой разветвленные полимерные молекулы с точно контролируемой структурой. Они могут использоваться в качестве носителей каталитически активных компонентов, обеспечивая высокую дисперсность и стабильность наночастиц.

- Металлоорганические каркасные структуры (MOFs): MOFs – это кристаллические материалы, состоящие из металлических узлов и органических линкеров. Они обладают высокой пористостью и площадью поверхности, что делает их перспективными для использования в качестве катализаторов или носителей каталитически активных компонентов.

Нанокатализаторы обладают значительным потенциалом для улучшения многих химических процессов благодаря своей высокой активности, селективности и возможности проведения реакций в мягких условиях. Однако, необходимо учитывать и недостатки, такие как сложность и стоимость синтеза, подверженность агрегации и отравлению, а также потенциальные экологические риски. Дальнейшие исследования, направленные на разработку более эффективных и экономичных методов синтеза, повышение стабильности, упрощение отделения от продуктов реакции и обеспечение экологической безопасности, будут способствовать более широкому внедрению нанокатализаторов в промышленность и другие области применения.

Биокатализ. Биокатализаторы

Биокатализ – это использование биологических катализаторов, таких как ферменты (энзимы), для ускорения химических реакций. Ферменты – это белковые молекулы, обладающие высокой специфичностью к определенным субстратам и катализирующие определенные реакции.

Биокатализ, использующий ферменты в качестве катализаторов, представляет собой перспективный подход в химической промышленности, предлагая экологически безопасную и селективную альтернативу традиционным химическим методам. Применение ферментов позволяет осуществлять реакции в мягких условиях и получать продукты высокой чистоты, что особенно важно в фармацевтике и других отраслях, требующих высокой степени контроля над стереохимией продуктов. Однако, биокатализ имеет свои ограничения, связанные со стабильностью ферментов, их чувствительностью к ингибиторам и сложностью масштабирования процессов. С основными преимуществами и недостатками биокатализа, можно ознакомиться на рис.3.1.

Эти преимущества (рис.3.1) делают биокатализ привлекательным для отраслей, стремящихся к устойчивому развитию и снижению воздействия на окружающую среду. Особую ценность представляет возможность катализа стереоселективных реакций, что позволяет получать энантиомерно чистые продукты, критически важные для фармацевтической промышленности. Развитие геной инженерии и методов иммобилизации ферментов открывает новые перспективы для расширения областей применения биокатализа и повышения его эффективности.

Категория	Преимущества	Недостатки	Пояснения/ Дополнительные сведения
Селективность	Высокая селективность: Ферменты обладают высокой селективностью, катализируя только определенные реакции с образованием целевого продукта в высоком выходе.	Ограниченный круг катализируемых реакций: Ферменты катализируют только определенные реакции, что ограничивает их применение в химической промышленности.	* Высокая селективность снижает количество побочных продуктов и упрощает процесс очистки. * Разработка новых ферментов или модификация существующих для расширения спектра катализируемых реакций - активная область исследований.
Условия реакции	Мягкие условия реакции: Ферментативные реакции обычно проводятся в мягких условиях (низкие температуры, нейтральный pH, атмосферное давление), что позволяет избежать образования побочных продуктов и снизить энергозатраты.	Низкая стабильность: Ферменты часто нестабильны и могут дезактивироваться при высоких температурах, экстремальных значениях pH и в присутствии органических растворителей.	* Мягкие условия реакции делают процесс более энергоэффективным и снижают риск разрушения чувствительных молекул. * Имобилизация, модификация ферментов и добавление стабилизаторов могут повысить стабильность.
Экология	Экологическая безопасность: Ферменты являются биоразлагаемыми и не оказывают негативного воздействия на окружающую среду.	Чувствительность к ингибиторам: Ферменты могут быть ингибированы различными веществами, содержащимися в реакционной среде.	* Экологическая безопасность делает биокатализ привлекательным для экологически чувствительных отраслей. * Удаление или нейтрализация ингибиторов, а также модификация ферментов для повышения устойчивости к ингибиторам являются важными задачами.
Возобновляемость	Возобновляемость: Ферменты могут быть получены из возобновляемых источников (микроорганизмы, растения, животные).	Сложность и высокая стоимость выделения и очистки: Выделение и очистка ферментов из природных источников требует использования сложных и дорогостоящих методов.	* Использование возобновляемых источников делает биокатализ более устойчивым. * Разработка более эффективных и экономичных методов выделения и очистки ферментов снизит стоимость процессов.
Стереоселективность	Возможность катализа стереоселективных реакций: Ферменты часто катализируют стереоселективные реакции, позволяя получать энантиомерно чистые продукты, которые важны для фармацевтической промышленности.	Трудности с масштабированием процессов: Масштабирование ферментативных процессов может быть сложным и требует оптимизации условий реакции и разработки эффективных биореакторов.	* Стереоселективность важна для синтеза лекарственных препаратов и других сложных молекул. * Оптимизация условий реакции, разработка эффективных биореакторов и использование генно-инженерных ферментов могут облегчить масштабирование. Использование иммобилизованных ферментов.

Рис.3.1. Преимущества и недостатки биокатализа

3.2. Промышленные процессы с использованием новых катализаторов

Разработка и внедрение новых катализаторов – это движущая сила прогресса в современной химической промышленности. Инновационные каталитические системы обеспечивают не только повышение эффективности и экономичности процессов, но и способствуют их экологической безопасности. Рассмотрим конкретные примеры, демонстрирующие масштаб влияния каталитических технологий на различные секторы:

- **Производство полипропилена:** Металлоценовые катализаторы позволили значительно улучшить контроль над структурой полипропилена, что привело к получению новых материалов с улучшенными свойствами. Эти катализаторы позволяют получать полипропилен с высокой степенью изотактичности, что повышает его прочность и термостойкость.

- **Производство олефинов методом метатезиса:** Катализаторы метатезиса олефинов, разработанные в конце XX века, произвели революцию в органической химии, позволив проводить перегруппировку углерод-углеродных двойных связей с высокой селективностью. Этот процесс используется для производства различных ценных продуктов, таких как фармацевтические препараты, полимеры и специальные химикаты.

- **Производство аммиака:** Использование наночастиц железа в качестве катализатора в процессе Габера-Боша позволило снизить температуру и давление реакции, что привело к экономии энергии и снижению выбросов парниковых газов.

- **Гидрирование растительных масел:** Использование наночастиц никеля в качестве катализатора гидрирования растительных масел позволило улучшить селективность процесса и снизить образование транс-жиров.

- Очистка выхлопных газов автомобилей: Каталитические нейтрализаторы, содержащие наночастицы платины, палладия и родия, эффективно удаляют из выхлопных газов автомобилей оксиды азота, оксид углерода и углеводороды.

- Производство биотоплива: Ферменты используются для производства биотоплива из растительного сырья, такого как целлюлоза и крахмал. Ферменты гидролизуют целлюлозу и крахмал до сахаров, которые затем ферментируются до этанола.

- Производство фармацевтических препаратов: Ферменты используются для производства различных фармацевтических препаратов, таких как антибиотики, витамины и гормоны. Ферменты позволяют проводить сложные химические реакции с высокой селективностью и в мягких условиях.

- Производство полимолочной кислоты (PLA): Ферменты используются для получения L-молочной кислоты из глюкозы, которая затем полимеризуется с образованием PLA – биоразлагаемого полимера, используемого для упаковки и других применений.

Приведенные примеры демонстрируют, что разработка новых каталитических систем является важным направлением исследований, которое приводит к значительным улучшениям в химической промышленности, способствуя повышению эффективности, экономичности и экологической безопасности химических процессов.

3.3. Применение методов моделирования и компьютерной химии

Современная химия всё больше опирается на методы моделирования и компьютерной химии для решения сложных задач, связанных с изучением структуры, свойств и реакционной способности молекул и материалов. Компьютерные методы позволяют не только интерпретировать экспериментальные данные, но и предсказывать

свойства новых соединений и оптимизировать химические процессы, значительно сокращая время и затраты на экспериментальные исследования.

Моделирование молекул и процессов

Существует широкий спектр методов моделирования молекул и химических процессов, отличающихся по точности, вычислительной сложности и области применения. Оптимизация химических процессов на основе компьютерного моделирования становится все более систематизированной задачей: применяются статистические методы, включая имитационное моделирование и подходы Монте-Карло, для оценки вероятностей, времени пребывания систем в различных состояниях и функциональных характеристик реакционных цепей. Эти методы позволяют передать не прямые эффекты среды, кинетические узкие места и влияние параметров процесса на выход продукции без выполнения дорогостоящих и потенциально опасных экспериментов. В процессе реализации такие инструменты применяются для разработки новых материалов, улучшения технологических условий и повышения общей эффективности химических производств.

Основные категории методов представлены на рис. 3.2. Моделирование молекул и процессов опирается на последовательную интеграцию квантово-химических, молекулярно-механических и статистических подходов, что позволяет получить детализированное представление о структурных особенностях веществ, динамике их взаимодействий и закономерностях химических реакций. При этом широко применяются методы молекулярной механики и молекулярной динамики, которые моделируют движения атомов под влиянием классических потенциалов и временных эволюций систем, что позволяет исследовать конформационные изменения и кинетику процессов. Такие подходы позволяют предсказать строение

и конфигурации связывания, а также сопоставлять полученные результаты с экспериментальными данными, что служит основой для виртуального скрининга и дизайна лекарственных соединений.

Компьютерные методы позволяют предсказывать структуру молекул с высокой точностью, что помогает интерпретировать экспериментальные данные (например, данные рентгеноструктурного анализа) и понимать связь между структурой и свойствами молекул.

Моделирование химических реакций позволяет определить переходные состояния, энергии активации и пути реакции, что помогает понять механизм реакции и оптимизировать условия ее проведения.

Преимущества и ограничения компьютерного моделирования

Несмотря на значительные успехи в применении компьютерной химии для разработки новых материалов, существуют определенные ограничения, которые необходимо учитывать. Точность результатов моделирования зависит от точности используемых методов и параметров. Например, DFT расчеты основаны на приближениях, которые могут привести к ошибкам в предсказании энергии и структуры материалов. Молекулярная динамика ограничена по времени и размеру моделируемой системы, что может не позволять исследовать долгосрочные процессы или крупные системы.

Категория	Описание	Преимущества	Недостатки	Применение
Молекулярная механика (ММ)	Классический подход, использующий силовые поля для описания энергии молекулы как функции координат атомов.	Быстрота, возможность моделирования больших молекул и систем (тысячи атомов).	Не учитывает электронную структуру, не может описывать процессы разрыва/образования связей.	Исследование конформаций молекул, молекулярная динамика, моделирование свойств полимеров.
Методы квантовой химии (КХ)	Основаны на решении уравнения Шредингера, предоставляют информацию об электронной структуре, энергиях, геометрических параметрах.	Точное описание электронной структуры и свойств молекул.	Требуют значительных вычислительных ресурсов.	Расчет энергий, геометрии, спектров, реакционной способности небольших молекул.
* Ab initio методы*	Основаны на фундаментальных законах квантовой механики, не используют эмпирических параметров. Примеры: HF, MP2, CC.	Наиболее точные методы КХ.	Наиболее ресурсоемкие, применимы только к относительно небольшим молекулам.	Прецизионные расчеты для небольших молекул, требующие высокой точности.
* Методы DFT*	Основаны на теореме Хоэнберга-Кона, используют электронную плотность для определения энергии основного состояния.	Более эффективны, чем ab initio, применимы для моделирования более крупных молекул и систем.	Точность зависит от выбора функционала обменно-корреляционной энергии.	Моделирование электронной структуры, свойств и реакционной способности молекул среднего размера, твердых тел, поверхностей.
* Полуэмпирические методы*	Используют упрощенные уравнения и эмпирические параметры для описания электронной структуры. Примеры: AM1, PM3, MNDO.	Значительно быстрее, чем ab initio и DFT методы.	Менее точные.	Приближенные расчеты для больших молекул и систем, когда требуется высокая скорость, а точность не критична.
Молекулярная динамика (МД)	Численное решение уравнений движения Ньютона для каждого атома в системе.	Изучение поведения молекул и материалов во времени, моделирование динамических процессов.	Требует значительных вычислительных ресурсов, особенно для ab initio MD.	Изучение диффузии, фазовых переходов, химических реакций, свойств материалов в зависимости от времени и температуры.
Методы Монте-Карло (МК)	Использование случайных чисел для оценки интегралов и моделирования статистических свойств систем.	Подходят для изучения термодинамических свойств, фазовых переходов, моделирования адсорбции.	Могут требовать большого количества вычислений для достижения высокой точности.	Изучение термодинамических свойств материалов, фазовых переходов, моделирование адсорбции молекул на поверхности, оценка интегралов в многомерных пространствах.

Рис.3.2 Основные методы моделирования молекул и химических процессов

Более того, компьютерное моделирование является лишь инструментом, который требует экспертных знаний и тщательной проверки результатов. Необходимо учитывать ограничения используемых методов и параметров, а также сравнивать результаты моделирования с экспериментальными данными. Только в сочетании с экспериментальными исследованиями компьютерная химия может стать мощным инструментом для разработки новых материалов с заданными свойствами.

В настоящее время наблюдается ряд тенденций в развитии компьютерной химии, которые открывают новые возможности для разработки материалов. Одной из них является разработка новых и более точных методов моделирования. В частности, разрабатываются новые функционалы плотности, которые лучше описывают электронную структуру материалов с сильными электронными корреляциями. Развиваются также новые методы молекулярной динамики, которые позволяют моделировать более крупные системы и более длительные процессы.

Другой тенденцией является использование машинного обучения для ускорения процесса разработки материалов. Машинное обучение позволяет строить модели, которые предсказывают свойства материалов на основе большого количества данных, полученных из расчетов или экспериментов. Эти модели могут быть использованы для поиска новых материалов с заданными свойствами, а также для оптимизации составов и структур существующих материалов.

Наконец, наблюдается тенденция к интеграции компьютерного моделирования с экспериментальными исследованиями. Комбинирование результатов моделирования с экспериментальными данными позволяет получить более полное представление о свойствах материалов и ускорить процесс разработки новых материалов. Например, результаты моделирования могут быть использованы для планирования экспериментов, а экспериментальные данные могут быть использованы для проверки и уточнения моделей.

В современной химической промышленности эффективность и экономичность процессов играют ключевую роль в обеспечении конкурентоспособности и устойчивого развития. Компьютерное моделирование зарекомендовало себя как мощный инструмент, позволяющий оптимизировать химические процессы на различных стадиях разработки и внедрения. Вместо проведения дорогостоя-

щих и трудоемких экспериментальных исследований, моделирование позволяет изучать сложные химические реакции и физические явления, протекающие в реакторах, с высокой степенью детализации. Это открывает возможности для значительного улучшения характеристик процессов, включая увеличение выхода целевых продуктов, снижение энергозатрат, уменьшение образования побочных продуктов и повышение безопасности.

Ключевым аспектом применения компьютерного моделирования является возможность детального изучения механизма реакции на молекулярном уровне. Моделирование позволяет идентифицировать элементарные стадии реакции, определить переходные состояния и энергии активации. Эта информация критически важна для понимания лимитирующих стадий процесса и разработки стратегий для их преодоления. Например, путем выявления ключевых интермедиатов и путей реакции, исследователи могут разрабатывать новые катализаторы, специфически направленные на ускорение желаемой реакции и подавление нежелательных побочных процессов.

Более того, компьютерное моделирование предоставляет возможность предсказывать влияние различных параметров процесса на выход продукта и селективность реакции. Температура, давление, концентрация реагентов, скорость потока и другие факторы могут быть варьированы в виртуальной среде, что позволяет быстро и эффективно находить оптимальные условия для проведения реакции. Это особенно ценно при оптимизации сложных многостадийных процессов, где традиционные экспериментальные подходы могут быть неэффективными. Виртуальное изучение влияния параметров позволяет не только повысить выход целевого продукта, но и минимизировать образование побочных продуктов, упрощая дальнейшую очистку и снижая количество отходов.

Влияние состава реакционной смеси также может быть тщательно изучено с использованием компьютерного моделирования.

Оптимизация состава, включая добавление катализаторов, промоторов и ингибиторов, может значительно улучшить характеристики процесса. Моделирование позволяет оценить влияние различных добавок на скорость реакции, селективность и стабильность катализатора, а также предсказать образование побочных продуктов. Это позволяет разрабатывать реакционные смеси с оптимальным составом, обеспечивающим максимальную эффективность и минимальное воздействие на окружающую среду. Помимо этого, компьютерное моделирование является незаменимым инструментом при проектировании новых реакторов с оптимальной геометрией и условиями смешивания. Моделирование гидродинамики и теплообмена в реакторе позволяет оптимизировать его конструкцию для обеспечения равномерного распределения реагентов, эффективного отвода тепла и минимизации образования застойных зон. Наконец, компьютерное моделирование играет важную роль при масштабировании лабораторных процессов до промышленного масштаба. Моделирование позволяет предсказать поведение процесса в крупномасштабном реакторе и оптимизировать его параметры для обеспечения эффективного и безопасного производства. В целом, компьютерное моделирование является незаменимым инструментом для оптимизации химических процессов, позволяющим сократить время и затраты на разработку и внедрение новых технологий, а также повысить эффективность и экологическую безопасность существующих производств.

Примеры оптимизации промышленных процессов с помощью компьютерной химии

В эпоху стремительного развития химической технологии, компьютерное моделирование становится неотъемлемой частью оптимизации промышленных процессов, предоставляя беспрецедентные возможности для детального анализа, прогнозирования и

совершенствования технологических параметров. Компьютерное моделирование позволяет не только углубить понимание сложных химических и физических явлений, лежащих в основе промышленных процессов, но и значительно сократить временные и финансовые затраты на разработку и внедрение новых технологий. Переход от традиционного эмпирического подхода к рациональному проектированию, основанному на вычислительных методах, является ключевым фактором повышения конкурентоспособности современной химической промышленности.

Одним из ярких примеров успешного применения компьютерного моделирования является оптимизация процесса производства аммиака – процесса Габера-Боша, лежащего в основе производства азотных удобрений, играющих критическую роль в современном сельском хозяйстве. Традиционный процесс Габера-Боша требует высоких температур и давлений, что делает его энергоемким и дорогостоящим. Компьютерное моделирование позволило детально изучить механизм реакции на поверхности катализатора, выявить лимитирующие стадии и оптимизировать структуру катализатора для повышения его активности. Используя результаты моделирования, инженеры смогли разработать новые, более эффективные катализаторы, позволяющие снизить температуру и давление реакции и значительно повысить выход аммиака. Эти усовершенствования привели к существенной экономии энергии и снижению выбросов парниковых газов, что демонстрирует не только экономическую, но и экологическую выгоду от применения компьютерного моделирования. Дальнейшие исследования с использованием методов машинного обучения позволили создать модели, предсказывающие активность катализаторов на основе их атомной структуры, тем самым ускорив поиск оптимальных каталитических систем.

Не менее значимым примером является оптимизация процессов нефтепереработки, в частности, процесса крекинга нефти, который является основой производства бензина и дизельного топлива. Компьютерное моделирование позволяет моделировать сложные реакции разложения углеводородов, происходящие при высоких температурах и давлениях. Анализ механизмов реакций и кинетических параметров с помощью моделирования дает возможность оптимизировать условия процесса, состав сырья и конструкцию реактора для повышения выхода целевых продуктов – бензина и дизельного топлива – и снижения образования нежелательных побочных продуктов, таких как кокс. Более того, моделирование позволяет предсказывать влияние различных добавок и присадок на характеристики процесса, что способствует разработке новых рецептур топлив с улучшенными эксплуатационными свойствами.

В области полимерной химии компьютерное моделирование открывает возможности для целенаправленного проектирования полимеров с заданными молекулярными характеристиками и свойствами. Моделирование процессов полимеризации, таких как радикальная полимеризация, ионная полимеризация и координационная полимеризация, позволяет контролировать молекулярный вес, молекулярно-весовое распределение, стереорегулярность и другие параметры полимеров. Это, в свою очередь, позволяет создавать полимеры с улучшенными механическими, термическими и электрическими свойствами для широкого спектра применений, от пластмасс и эластомеров до биоматериалов и электропроводящих полимеров. Компьютерное моделирование также активно используется для разработки новых полимерных композитов с улучшенными характеристиками, позволяя оптимизировать состав и структуру композита для достижения оптимального сочетания прочности, легкости и устойчивости к внешним воздействиям.

Процессы каталитического крекинга, играющие важную роль в производстве олефинов – ключевых строительных блоков для производства полимеров и других химических продуктов, также активно оптимизируются с использованием компьютерного моделирования. Моделирование позволяет детально изучить механизм крекинга на поверхности катализатора, выявить активные центры и оптимизировать состав катализатора для повышения выхода олефинов. Моделирование также позволяет предсказывать влияние различных параметров процесса, таких как температура, давление и скорость потока, на выход олефинов и образование побочных продуктов. Результаты моделирования позволяют разрабатывать новые, более эффективные каталитические системы и оптимизировать условия процесса для максимизации выхода целевых продуктов.

Наконец, оптимизация процессов гидрогенизации, используемых для производства различных химических продуктов, таких как растительные масла, жиры и тонкие химические вещества, также является важной областью применения компьютерного моделирования. Моделирование позволяет изучить механизм реакции гидрогенизации на поверхности катализатора, выявить факторы, влияющие на селективность реакции, и разработать катализаторы с улучшенной селективностью. Компьютерное моделирование также позволяет предсказывать влияние различных параметров процесса, таких как температура, давление и состав реакционной смеси, на селективность реакции и образование побочных продуктов. Это позволяет оптимизировать условия процесса для повышения выхода целевых продуктов и снижения образования нежелательных побочных продуктов, что способствует повышению эффективности и экологической безопасности процесса гидрогенизации. В целом, использование компьютерного моделирования для оптимизации промышленных процессов представляет собой мощный и эффективный подход, позволяющий значительно улучшить

характеристики процессов, снизить затраты и повысить конкурентоспособность химической промышленности. Дальнейшее развитие вычислительных методов и увеличение вычислительной мощности компьютеров открывают новые горизонты для применения компьютерного моделирования в химической технологии, позволяя разрабатывать более эффективные, экологически безопасные и устойчивые промышленные процессы.

В заключение, применение методов моделирования и компьютерной химии играет все более важную роль в современной химии и материаловедении, позволяя решать сложные задачи, связанные с изучением структуры, свойств и реакционной способности молекул и материалов, а также оптимизировать химические процессы. Дальнейшее развитие компьютерных методов и увеличение вычислительной мощности компьютеров позволит решать еще более сложные задачи и разрабатывать новые материалы и технологии с заданными свойствами.

Вопросы для самопроверки

1. Чем отличаются три ключевые характеристики качественного катализатора: активность, селективность и стабильность?
2. Почему нанокатализаторы считаются перспективными материалами в химической промышленности?
3. Опишите основные способы синтеза нанокомпозитов ("сверху-вниз" и "снизу-вверх").
4. Объясните различия между нанокластерами и свободными наночастицами. Какие особенности определяют границы между ними?
5. В чём заключаются преимущества биокатализа перед традиционными химическими технологиями?
6. Какие современные тенденции наблюдаются в применении методов компьютерного моделирования в материаловедении и почему это важно для развития новых материалов?

Список использованной литературы к главе 3

1. Прогнозы развития химической отрасли на 2026 год: аналит. обзор. – М.: МегаРесерч, 2025. – 45 с.
2. 60 строящихся и проектируемых объектов химической отрасли РФ. Проекты 2026 года: обзор инвестиций / INFOLine. – СПб.: Инфолайн, 2025. – 89 с.
3. Интегрированный подход к проектам тонкой химии: от поиска технологий до ТЭО: обзорная статья. – М.: НППРОМ, 2026. – 32 с.
4. Обзорные статьи как катализаторы химического прогресса: мат. научн. конф. – М.: ИОХ РАН, 2024. – 67 с.
5. Тонкие химические технологии: обзорный выпуск №5. – М.: Изд-во журнала, 2026. – 120 с.
6. Лидеры России и стран СНГ: Газ и химия 2026: аналит. обзор. – М.: Energy Leader, 2025. – 156 с.
7. Химическая промышленность: тренды и вызовы устойчивого развития: доклад Росконгресса. – М.: Росконгресс, 2025. – 78 с.
8. Журнал «Химические технологии». Авторские обзоры: №9. – Ярославль: ЯГТУ, 2025. – 210 с.
9. Анализ проблемы импортозамещения в химической промышленности: обзорная статья / кол. авт. – М.: КиберЛенинка, 2024. – 28 с.
10. Национальный проект «Новые материалы и химия». Плановые показатели 2026–2030 гг.: аналит. обзор Минпромторга РФ. – М.: Минпромторг России, 2025. – 112 с.

Глава 4. Перспективы развития химии

Химия, как наука, постоянно развивается, расширяя границы познания о строении материалов и их свойств. Одним из самых захватывающих направлений современной химии является синтез новых химических элементов и разработка новых соединений с уникальными свойствами. Эти исследования не только расширяют наше понимание фундаментальных законов природы, но и открывают новые возможности для создания материалов с улучшенными или совершенно новыми характеристиками.

4.1. Разработка новых соединений с уникальными свойствами

Разработка новых соединений с необычными свойствами является одной из ключевых задач современной химии. Целью этих исследований является создание материалов с улучшенными или совершенно новыми характеристиками, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники.

Основные направления исследований в этой области включают:

- Синтез новых органических соединений: разработка новых методов органического синтеза позволяет создавать сложные молекулы с заданными свойствами. Примерами таких соединений являются молекулярные машины, супрамолекулярные ансамбли и полимеры с необычными свойствами.
- Синтез новых неорганических соединений: разработка новых методов синтеза неорганических соединений позволяет создавать материалы с уникальными электрическими, магнитными и оптическими свойствами. Примерами таких соединений являются новые оксиды металлов, халькогениды и интерметаллические соединения.
- Синтез новых координационных соединений: координационные соединения, состоящие из центрального атома металла и

окружающих его лигандов, обладают широким спектром свойств, которые могут быть настроены путем изменения природы металла и лигандов. Координационные соединения используются в катализе, медицине и материаловедении.

- Синтез наноматериалов: наноматериалы обладают уникальными свойствами, которые отличаются от свойств тех же материалов в макроскопическом масштабе. Разработка новых методов синтеза наноматериалов позволяет создавать материалы с улучшенными или совершенно новыми характеристиками.

Примеры новых соединений и их потенциальное применение

В современной химии и материаловедении активно ведутся исследования по синтезу и изучению новых соединений, обладающих уникальными свойствами и потенциально применимых в различных областях науки и техники. Эти исследования направлены на создание материалов с улучшенными характеристиками, открывающих новые возможности для развития передовых технологий.

Одним из перспективных направлений является разработка молекулярных машин – сложных молекулярных конструкций, способных выполнять определенные механические действия в ответ на внешние стимулы. Благодаря своей способности преобразовывать энергию и выполнять работу на наномасштабе, молекулярные машины могут найти применение в создании новых типов сенсоров, актуаторов и нанороботов, обладающих высокой точностью и чувствительностью. Конструирование подобных систем требует глубокого понимания принципов молекулярного дизайна и возможностей управления межатомными взаимодействиями.

Супрамолекулярные ансамбли, формирующиеся в результате самосборки нескольких молекул, связанных нековалентными взаимодействиями, представляют собой еще одну интересную об-

ласть исследований. Благодаря своей динамической природе и способности к самоорганизации, супрамолекулярные структуры могут быть использованы для создания новых типов сенсоров, катализаторов и материалов для доставки лекарств, обладающих высокой селективностью и контролируемым высвобождением. Управление процессом самосборки и формирование структур с заданными свойствами является сложной, но важной задачей.

Разработка полимеров с необычными свойствами, такими как самовосстановление, адаптивность и биоразлагаемость, открывает новые возможности для создания материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и экологической безопасностью. Самовосстанавливающиеся полимеры могут продлить срок службы изделий и снизить затраты на ремонт и замену, адаптивные полимеры способны изменять свои свойства в ответ на внешние условия, а биоразлагаемые полимеры позволяют снизить загрязнение окружающей среды пластиковыми отходами.

Синтез новых оксидов металлов с необычными кристаллическими структурами и электронными свойствами позволяет создавать материалы с улучшенными электрическими, магнитными и оптическими свойствами для применения в электронике, энергетике и оптоэлектронике. Варьирование состава и структуры оксидов металлов позволяет тонко настраивать их свойства и создавать материалы с заданными характеристиками.

Металлоорганические каркасные структуры (MOFs), представляющие собой кристаллические материалы, состоящие из металлических узлов и органических линкеров, обладают высокой пористостью и площадью поверхности, что делает их перспективными для использования в катализе, адсорбции и хранении газов. Благодаря своей настраиваемой структуре и составу, MOFs могут быть адаптированы для решения различных задач, связанных с разделением, хранением и преобразованием веществ.

Двумерные материалы, такие как графен, дисульфид молибдена (MoS_2) и другие, обладают уникальными электрическими, оптическими и механическими свойствами, обусловленными их атомно-тонкой структурой. Эти материалы находят применение в электронике, сенсорах и катализе, открывая новые возможности для создания миниатюрных и высокоэффективных устройств. Исследования в области 2D-материалов направлены на разработку новых методов синтеза, модификации и интеграции этих материалов в различные устройства.

В целом, разработка новых химических соединений и изучение их свойств является важным направлением современной науки, способствующим созданию новых материалов с улучшенными характеристиками и открывающим новые возможности для развития передовых технологий. Эти исследования требуют междисциплинарного подхода, объединяющего знания в области химии, физики, материаловедения и инженерии.

Исследование сверхтяжелых элементов и их химии

Исследование химии сверхтяжелых элементов (СТЭ) является одной из самых сложных и интересных задач современной химии. СТЭ, находящиеся в конце периодической таблицы, характеризуются высокой нестабильностью и очень коротким временем жизни. Это делает экспериментальное изучение их химических свойств крайне сложным.

Релятивистские эффекты, возникающие из-за высокой скорости электронов вблизи тяжелого ядра, оказывают существенное влияние на электронную структуру и, следовательно, на химические свойства СТЭ. Эти эффекты могут приводить к значительным отклонениям от закономерностей, наблюдаемых для более легких аналогов в периодической таблице.

Основные методы изучения химии СТЭ включают:

- Теоретические расчеты: квантовохимические расчеты, учитывающие релятивистские эффекты, позволяют предсказывать химические свойства СТЭ.

- Эксперименты "one-atom-at-a-time": из-за крайне низких выходов и короткого времени жизни СТЭ, экспериментальное изучение их химических свойств проводится с использованием методов, позволяющих работать с единичными атомами.

- Газофазная хроматография: атомы СТЭ транспортируются в газовой фазе и взаимодействуют с различными реагентами. Измеряется время удерживания атомов СТЭ на хроматографической колонке, что позволяет получить информацию об их химических свойствах.

- Жидкостная экстракция: атомы СТЭ экстрагируются из водного раствора в органический растворитель. Измеряется коэффициент распределения атомов СТЭ между водной и органической фазами, что позволяет получить информацию об их химических свойствах.

Синтез СТЭ происходит крайне редко, что приводит к получению очень малого количества атомов для изучения. Кроме того, СТЭ очень нестабильны и быстро распадаются, что ограничивает время, доступное для проведения экспериментов. Релятивистские эффекты затрудняют прогнозирование химических свойств СТЭ на основе экстраполяции закономерностей периодической таблицы; экспериментальное изучение химии СТЭ требует использования сложного и дорогостоящего оборудования.

К перспективам исследования сверхтяжелых элементов относят расширение понимания фундаментальных законов химии и проверить предсказания теоретических моделей, возможность открытия новых свойств материи, которые не наблюдаются для более легких элементов. Теоретические расчеты предсказывают суще-

ствование "острова стабильности" в области сверхтяжелых элементов, где могут существовать элементы с более длительным временем жизни. Синтез и изучение этих элементов является одной из главных целей современной ядерной физики и химии. Разработка новых методов синтеза, выделения и изучения СТЭ может привести к разработке новых технологий, которые будут полезны в других областях науки и техники.

Синтез и изучение свойств новых химических элементов и соединений является сложной и захватывающей областью современной химии, которая позволяет расширить наше понимание фундаментальных законов природы и открывает новые возможности для создания материалов с улучшенными или совершенно новыми характеристиками. Несмотря на многочисленные трудности, исследования в этой области продолжаются и, несомненно, приведут к новым важным открытиям в будущем.

4.2. Междисциплинарные исследования. Перспективы развития новых областей химии

Перспективы развития новых областей исследований, возникающих на стыке химии и других наук, огромны. Эти области исследований имеют потенциал для решения глобальных проблем (рис.4.1)

Интеграция химии с другими науками и развитие новых областей исследований, возникающих на стыке различных дисциплин, является важным фактором прогресса науки и техники и способствует решению глобальных проблем, стоящих перед человечеством.

Использование искусственного интеллекта в химии

Искусственный интеллект (ИИ) и машинное обучение (МО) переживают бурный рост и оказывают все большее влияние на различные области науки и техники. Химия не является исключением, и применение методов ИИ и МО открывает новые возможности для решения сложных задач, связанных с анализом химических данных, разработкой новых материалов и катализаторов, а также оптимизацией химических процессов.

Машинное обучение (МО) – это область искусственного интеллекта, которая занимается разработкой алгоритмов, позволяющих компьютерам обучаться на данных без явного программирования.



Рис.4.1. Перспективы развития новых областей исследований

Алгоритмы МО строят модели на основе обучающих данных и затем используют эти модели для предсказания или классификации новых данных.

Основные типы машинного обучения:

- Обучение с учителем (Supervised Learning): Алгоритм обучается на размеченных данных, где каждому входному объекту соответствует известный выходной результат (метка класса или значение). Примеры: регрессия (предсказание численного значения) и классификация (отнесение объекта к определенному классу).

- Обучение без учителя (Unsupervised Learning): Алгоритм обучается на неразмеченных данных и пытается выявить скрытые закономерности и структуру в данных. Примеры: кластеризация (группировка схожих объектов) и понижение размерности (уменьшение количества переменных, описывающих данные, сохраняя при этом важную информацию).

Современная химия характеризуется активным внедрением методов машинного обучения (МО), которые позволяют решать широкий спектр задач, от прогнозирования свойств соединений до оптимизации химических процессов. Благодаря своей способности анализировать большие объемы данных и выявлять скрытые закономерности, алгоритмы МО открывают новые возможности для проведения фундаментальных исследований и разработки инновационных технологий.

В частности, разработан алгоритм машинного обучения, предназначенный для прецизионного предсказания энергии атомизации молекул на основе исключительно структурных параметров. Обладая высокой точностью, данный алгоритм может быть использован для надежного прогнозирования термодинамических свойств соединений, что имеет важное значение для проектирования новых химических процессов и материалов с заданными характеристиками. Энергия атомизации является фундаментальным свойством,

определяющим стабильность молекулы и ее способность к участию в химических реакциях.

Другое перспективное направление связано с применением МО для классификации запахов на основе анализа структуры молекул. Созданный алгоритм позволяет предсказывать запах соединения, что может быть использовано для разработки новых ароматизаторов и отдушек с заданными характеристиками. Понимание взаимосвязи между структурой молекулы и ее запахом представляет собой сложную задачу, требующую учета множества факторов, таких как наличие определенных функциональных групп, молекулярная форма и поляризуемость.

В области материаловедения разработан алгоритм машинного обучения, способный идентифицировать новые материалы на основе данных рентгеновской дифракции, даже в тех случаях, когда их кристаллическая структура остается неизвестной. Этот алгоритм позволяет автоматизировать процесс идентификации новых материалов, значительно ускоряя процесс открытия и разработки новых материалов с улучшенными свойствами. Рентгеновская дифракция является мощным методом исследования кристаллической структуры материалов, но интерпретация дифракционных картин может быть сложной и трудоемкой задачей.

Предсказание токсичности соединений является еще одним важным направлением применения машинного обучения в химии. Разработанный алгоритм на основе структуры молекулы предсказывает ее токсичность, что позволяет проводить предварительную оценку безопасности новых химических соединений на ранних стадиях разработки. Раннее выявление потенциально токсичных соединений позволяет избежать дорогостоящих и трудоемких исследований *in vivo*, а также снизить риск негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду.

Наконец, алгоритмы машинного обучения могут быть использованы для оптимизации условий хроматографического разделения. Разработанный алгоритм, анализируя данные о свойствах соединений и параметрах хроматографической колонки, предсказывает оптимальные условия разделения смеси соединений. Это позволяет значительно сократить время и затраты на разработку эффективных методов разделения и очистки химических веществ. Хроматография является одним из наиболее широко используемых методов разделения и анализа сложных смесей, но оптимизация условий разделения может быть сложной задачей, требующей проведения большого количества экспериментов.

В целом, применение машинного обучения в химических исследованиях представляет собой мощный инструмент, позволяющий решать широкий спектр задач и открывающий новые возможности для проведения фундаментальных исследований и разработки инновационных технологий. Дальнейшее развитие методов машинного обучения и увеличение вычислительной мощности компьютеров позволит расширить область применения этих методов и добиться еще более значительных результатов в химии и смежных областях науки.

В последние годы наблюдается стремительный прогресс в применении методов искусственного интеллекта (ИИ) для разработки новых материалов и катализаторов с улучшенными характеристиками. Алгоритмы машинного обучения (МО), являющиеся основой ИИ, позволяют анализировать огромные объемы данных, выявлять скрытые закономерности и предсказывать свойства новых соединений, значительно ускоряя процесс открытия и оптимизации материалов для различных применений.

Одним из ярких примеров успешного применения ИИ является разработка новых перовскитных материалов для солнечных ба-

тарей. Перовскиты представляют собой перспективный класс материалов, обладающих высокой эффективностью преобразования солнечной энергии и низкой стоимостью производства. Однако, поиск оптимального состава и структуры перовскита, обеспечивающих максимальную эффективность и стабильность солнечной батареи, является сложной задачей. Алгоритмы МО были использованы для анализа огромного количества возможных комбинаций составов и структур перовскитов, что позволило идентифицировать новые материалы с улучшенными характеристиками, значительно превосходящими существующие аналоги.

Другим примером является разработка новых литий-ионных проводников для аккумуляторов. Литий-ионные аккумуляторы являются основным источником энергии для портативной электроники, электромобилей и систем хранения энергии. Однако, повышение энергоемкости и безопасности литий-ионных аккумуляторов требует разработки новых материалов, обладающих высокой ионной проводимостью и стабильностью. Алгоритмы МО были использованы для поиска новых литий-ионных проводников с улучшенными характеристиками, что позволило создать аккумуляторы с повышенной энергоемкостью и безопасностью.

В области катализа алгоритмы МО успешно применяются для разработки новых катализаторов для различных химических реакций. В частности, разработан алгоритм МО, предназначенный для поиска новых катализаторов на основе наночастиц металлов для окисления монооксида углерода (CO) при низких температурах. Окисление CO является важным процессом для очистки выхлопных газов автомобилей и промышленных предприятий. Алгоритм позволил найти катализаторы с высокой активностью даже при низких температурах, что обеспечивает более эффективную очистку выхлопных газов.

Кроме того, ИИ успешно применяется в фармацевтической промышленности для разработки новых антибиотиков, активных против устойчивых к антибиотикам бактерий. Устойчивость бактерий к антибиотикам является серьезной угрозой для здоровья населения во всем мире. Алгоритмы МО были использованы для анализа огромного количества химических соединений и выявления новых молекул, обладающих антибактериальной активностью и способных преодолевать устойчивость бактерий к существующим антибиотикам.

Таким образом, примеры успешного применения ИИ для разработки материалов и катализаторов демонстрируют огромный потенциал этого подхода для ускорения процесса открытия и оптимизации новых соединений с улучшенными характеристиками. Дальнейшее развитие методов ИИ и увеличение вычислительной мощности компьютеров позволит расширить область применения этих методов и добиться еще более значительных результатов в разработке новых материалов и катализаторов для различных применений.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите три основных междисциплинарных направления развития химии XXI века.
2. Какие преимущества дает применение методов машинного обучения для разработки новых материалов?
3. Какие глобальные проблемы человечества может решить химическая наука в ближайшие 20 лет?
4. Опишите принципы концепции "зеленой химии" в двух предложениях.
5. Какие актуальные задачи решает современная химия в сфере медицины и здравоохранения? Назовите основные направления.
6. Какова роль химии в разработке экологически устойчивых технологий? Расскажите о конкретных примерах.

Список использованной литературы к главе 4

1. Стратегия химической промышленности России на период до 2030 г.: утв. Правительством РФ. – М.: Минпромторг России, 2014. – 56 с.
2. Перспективы развития химической отрасли: учеб. пособие. – Анггарск: АнгТУ, 2021. – 145 с.
3. Перспективы развития углехимии в России: наука, технологии и производства: мат. конф. – М.: ИУХМ РАН, 2019. – 98 с.
4. Будущее химической промышленности России: аналит. обзор. – М.: РАН, 2024. – 132 с.
5. Инновационные направления развития химической науки и промышленности: учеб. пособие / под ред. Н.П. Тарасовой. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2025. – 256 с.
6. Прогноз научно-технологического развития России на долгосрочную перспективу (до 2035 г.): аналит. доклад. – М.: РАН, 2023. – 456 с.
7. Национальный проект «Наука и университеты»: паспорт проекта. – М.: Минобрнауки России, 2021. – 89 с.

Учебное издание

*Токранова Елена Олеговна
Токранов Александр Александрович
Буланова Анджела Владимировна*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
СОВРЕМЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
И СИНТЕЗА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Редакционно-издательская обработка
издательства Самарского университета

Подписано в печать 24.06.2026. Формат 60х84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 5,5.

Тираж 27 экз. Заказ № . Арт. –14(УП)/2025.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

