

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

ЛЕКЦИЯ 2

План лекции:

- Терминология химической кинетики
- Порядок и молекулярность реакции
- Уравнение Аррениуса и его анализ
- Классификация химических реакций по пути протекания
- Ферменты – биологические катализаторы

Химическая кинетика — это раздел физической химии, представляющий собой учение о скоростях и механизмах протекания химических реакций.

Задачи химической кинетики:

- а) установление факторов, влияющих на скорость химических реакций;
- б) установление механизмов химических реакций

Простые реакции протекают в одну стадию и их стехиометрические уравнения правильно отражают реальный ход реакции:



Сложные реакции протекают через несколько стадий. Стехиометрическое уравнение не отражает реальный ход процесса и является выражением суммарного результата нескольких стадий.

Реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ протекает в 32 стадии

Механизм химической реакции – это совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция. Каждая отдельная стадия, через которую идет реакция, называется *элементарным актом реакции*.

Гомогенные реакции протекают в пределах одной фазы.

Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз.

Скорость гомогенных химических реакций

Скорость химической реакции – это изменение концентрации любого из участвующих в реакции веществ в единицу времени. **Средняя скорость** реакции (V) за промежуток времени $t_2 - t_1$ равна:

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

Мгновенная скорость – это скорость в данный конкретный момент времени. Чем меньше промежуток времени Δt , тем ближе средняя скорость (V) к мгновенной скорости реакции:

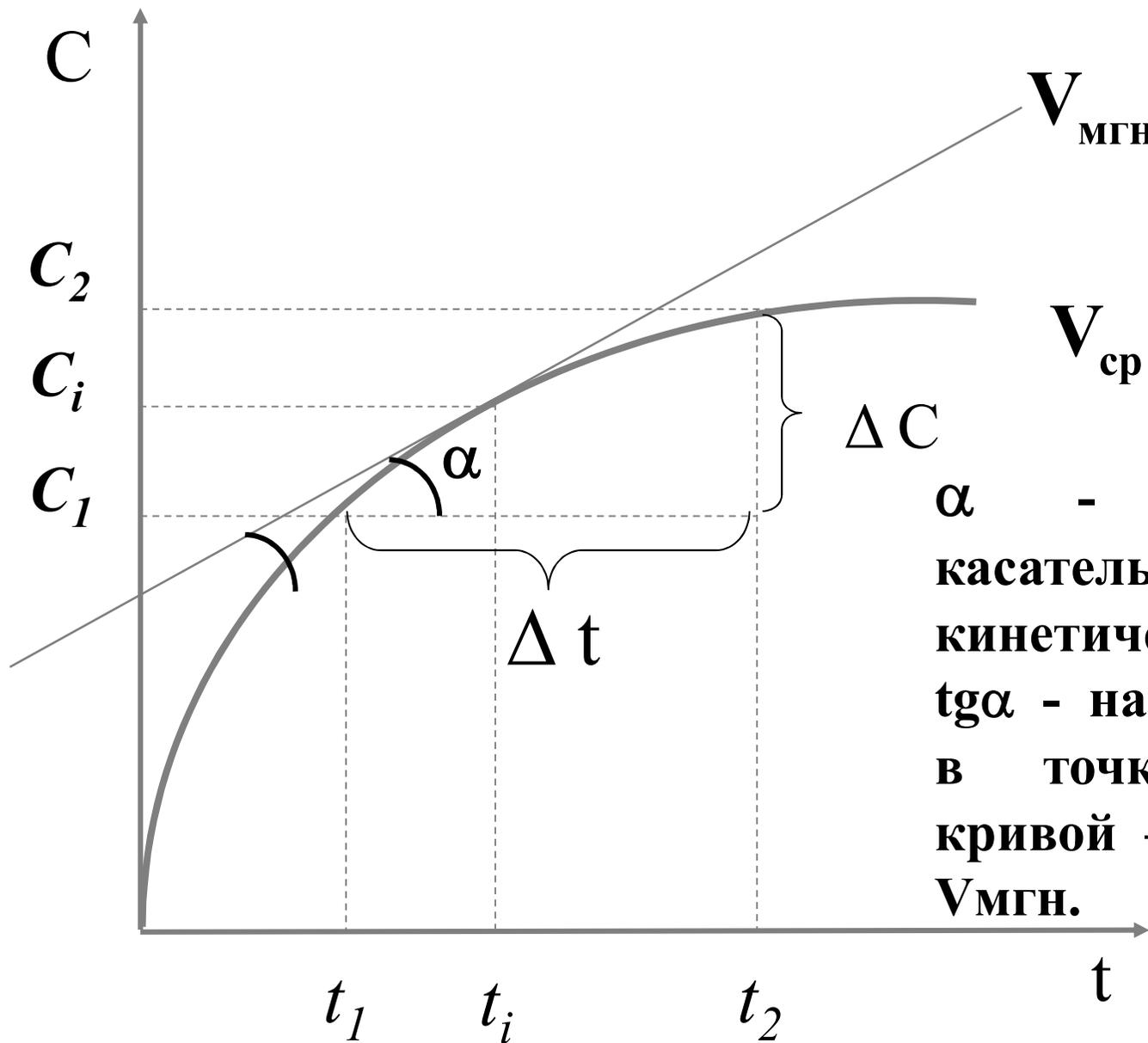
$$V_{\text{мгн.}} = \lim_{t \rightarrow t^0} V_{\text{ср.}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}$$

Отношение $\Delta C/\Delta t$ в пределе, переходя к бесконечно малым величинам дает производную dC/dt и характеризует мгновенную (истинную) скорость химической реакции.

Измеренные по разным веществам скорости не равны, а пропорциональны одна другой.

Измерение скорости химической реакции

1. Прямые методы. При определении скорости реакции производят измерение концентрации реагентов в зависимости от времени. Кривая, изображающая зависимость концентрации какого-либо вещества от времени в ходе процесса химического превращения, называется *кинетической кривой*.



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

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

α - угол наклона касательной в точке кинетической кривой.
 $\text{tg} \alpha$ - наклон касательной в точке кинетической кривой – численно равен $V_{\text{МГН}}$.

2. Косвенные методы. Гораздо более удобными и распространёнными являются косвенные методы определения скорости химической реакции, когда за ходом химического превращения следят по изменению рН раствора, электропроводности, показателя преломления, оптической плотности и т.д.

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

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

Зависимость скорости реакции от концентрации

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

$a A + b B \rightarrow c C + d D$ стехиометрическое уравнение

$V = k_v \cdot [A]^m \cdot [B]^n$ кинетическое уравнение

Последнее уравнение отражает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Константа скорости реакции (k) является мерой реакционной способности веществ.

Степени m и n называются **порядком реакции** по данному веществу. Сумма $(m + n)$ – общий порядок реакции. Порядок реакции – величина формальная. Может быть положительной, отрицательной, целым, дробным, нулевым числом. Порядок реакции **определяется экспериментально**, его нельзя предсказать заранее.

Для большинства химических реакций порядок реакции по данному веществу не равен стехиометрическому коэффициенту.

Для простых реакций показатели степеней в кинетическом уравнении = стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции



$$V = k[\text{NO}_2]^1 [\text{NO}_2]^1$$

Порядок этой реакции в целом равен $1+1 = 2$. В этом случае стехиометрическое уравнение правильно отображает элементарный акт реакции.

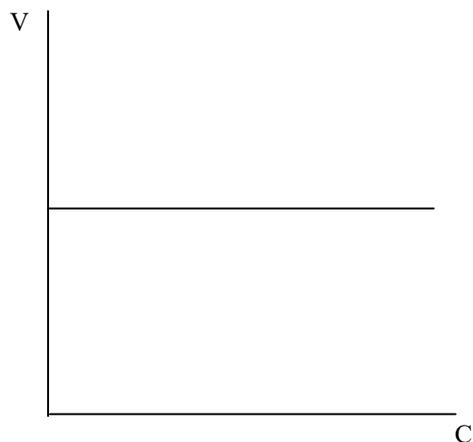
Эта закономерность находит свое отражение в законе действующих масс, сформулированном в 1867 году норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге: *скорость простой реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные коэффициентам в стехиометрическом уравнении.*

Классификация реакций по порядку

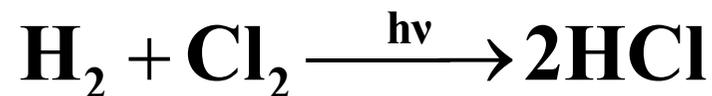
1. Реакции нулевого порядка.

Для реакции нулевого порядка скорость реакции не зависит от концентрации вещества и графически скорость реакции от концентрации дает прямую линию, параллельную оси абсцисс.

$$V_{\text{мгн.}} = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C^0 = k_v \quad k_v = \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right]$$



Примеры: а) фотохимические реакции:

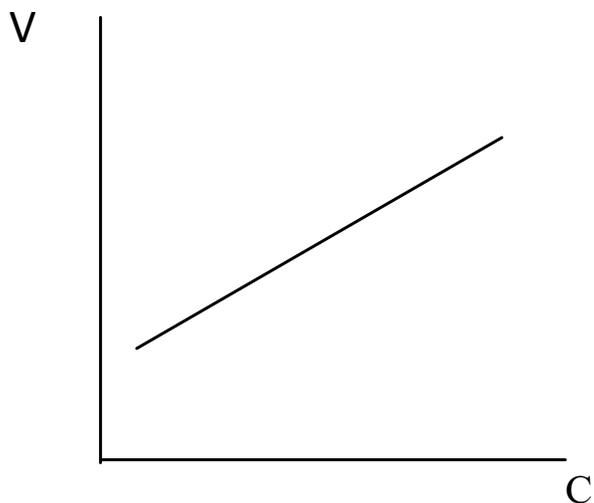


б) разложение некоторых соединений на твердой поверхности.

2. Реакции первого порядка

График зависимости V от C имеет прямолинейный характер.

$$V_{\text{мгн.}} = -\frac{dC}{dt} = k_V \cdot C^1 \quad k_V = [c^{-1}] \quad \text{или} \quad [\text{мин}^{-1}]$$



Примеры: а) гидролиз сахарозы;
б) $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$,
в) радиоактивный распад.

3. Реакции второго порядка

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

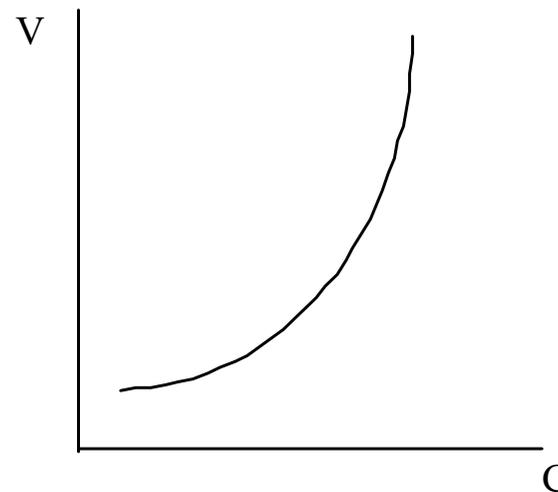
ИЛИ

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

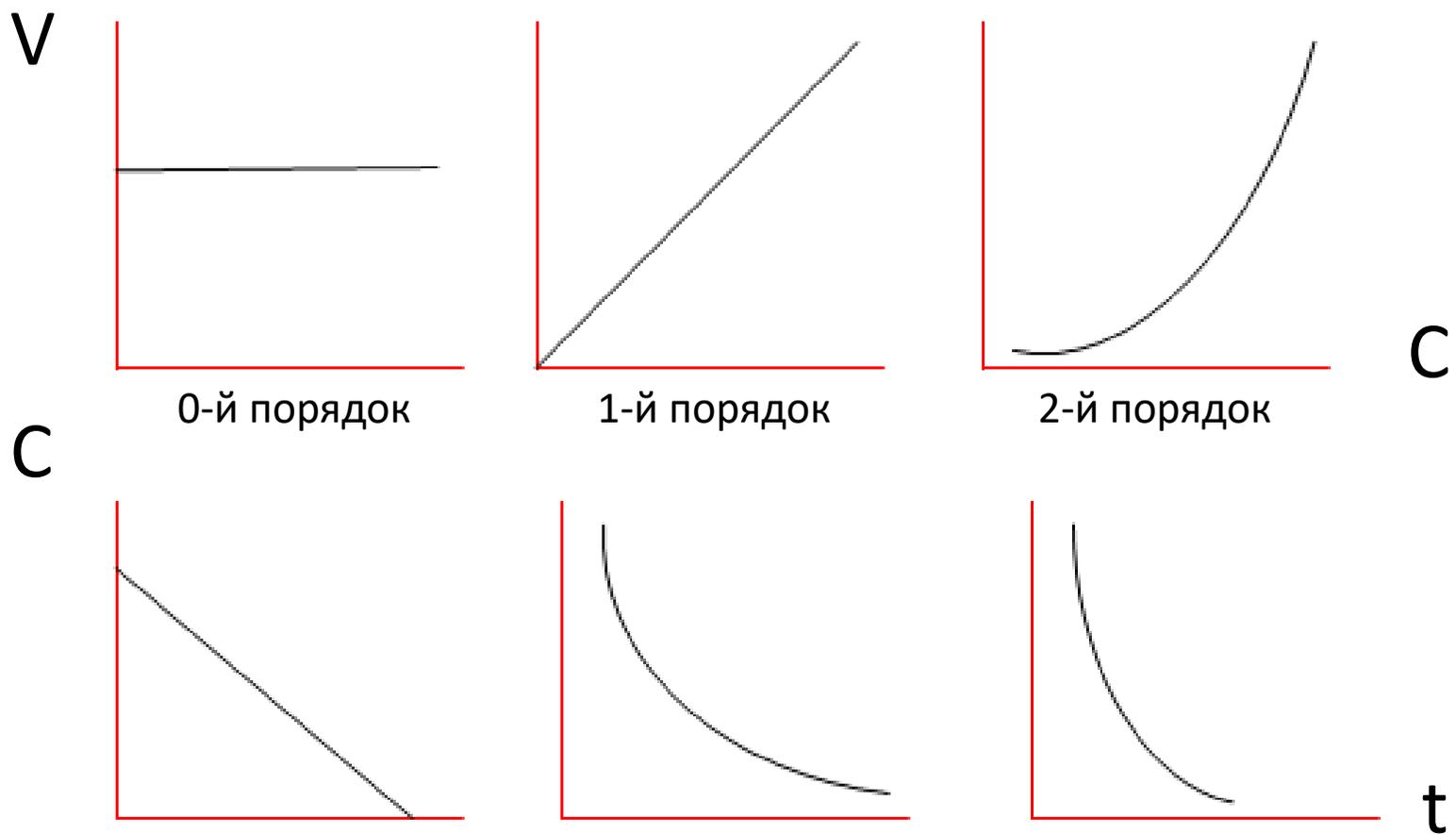
$$k_v = \left[\frac{\text{л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{с}} \right]$$

Примеры: а) $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$;

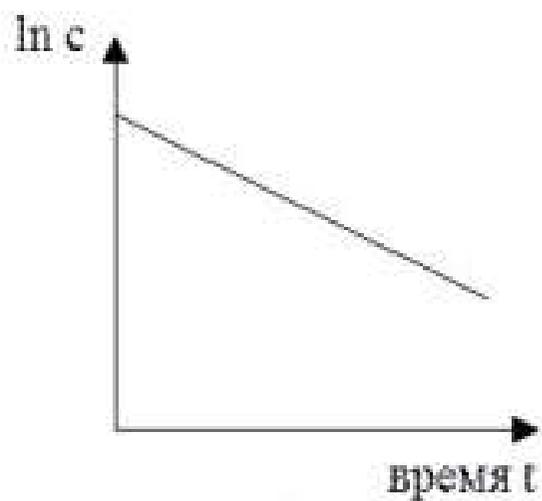
б) $4\text{HBr} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$



Порядок реакции

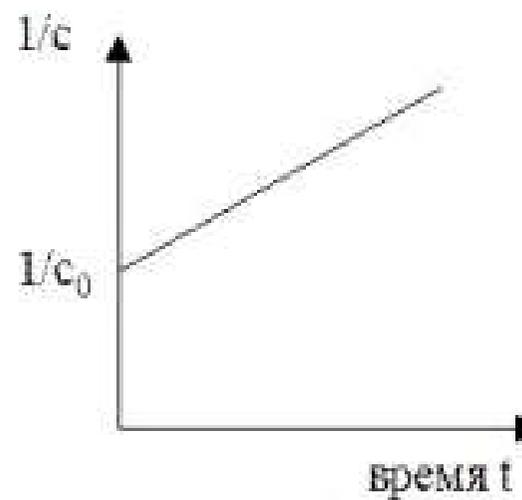


Приведение к линейной зависимости



а)

Реакция 1-го порядка



б)

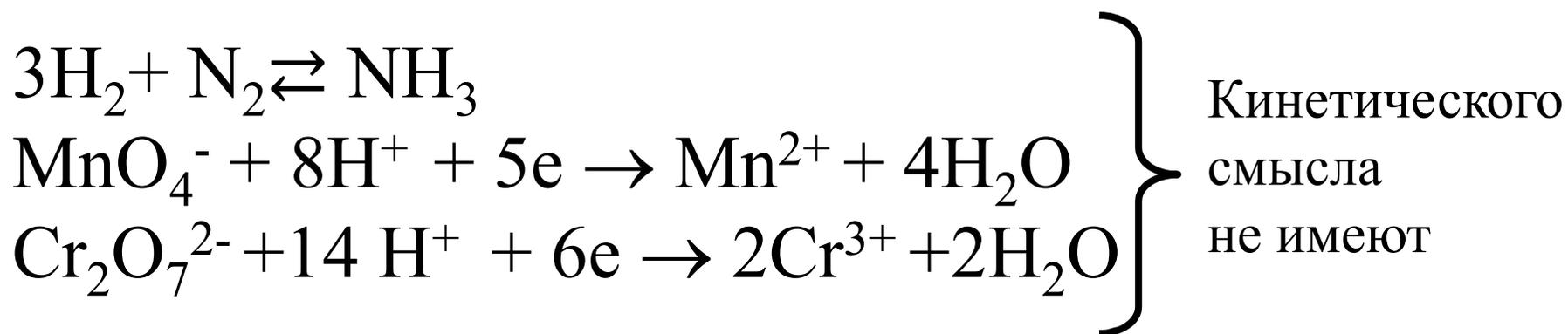
Реакция 2-го порядка

Молекулярность реакции.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременно сталкивающихся и вступающих в химические превращения. Молекулярность характеризует элементарный акт реакции, т.е. простую реакцию.

1. Мономолекулярные: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
 $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$
2. Бимолекулярные: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$
3. Тримолекулярные: $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Одновременное столкновение четырех частиц практически невозможно.



Для простых реакций порядок и молекулярность совпадают. Для сложных реакций эти понятия чаще всего не совпадают.

$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ (простая реакция, бимолекулярная, общий порядок равен двум: $V = k_v \cdot [\text{NO}_2]^1 \cdot [\text{NO}_2]^1$)

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (сложная реакция)

Кажущаяся молекулярность равна трем.

Экспериментально найденный порядок реакции равен двум.

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

I –ая стадия $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HOI} + \text{H}_2\text{O}$ (идет медленно)

II-ая стадия $\text{HOI} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (идет быстро)

Общая скорость реакции будет зависеть от медленно идущей реакции. т.е. определяется наиболее медленной стадией. Эта стадия называется **лимитирующей** или **определяющей**.

Влияние температуры на скорость химических реакций

Правило Вант-Гоффа (1884)

При повышении температуры
на 10°

скорость реакции увеличивается
в 2-4 раза.

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

Теория активных соударений (ТАС)

1888 г. С. Аррениус

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

К химическому превращению приводят лишь активные соударения молекул, которые обладают строго запасом энергии, превышающим пороговое значение.

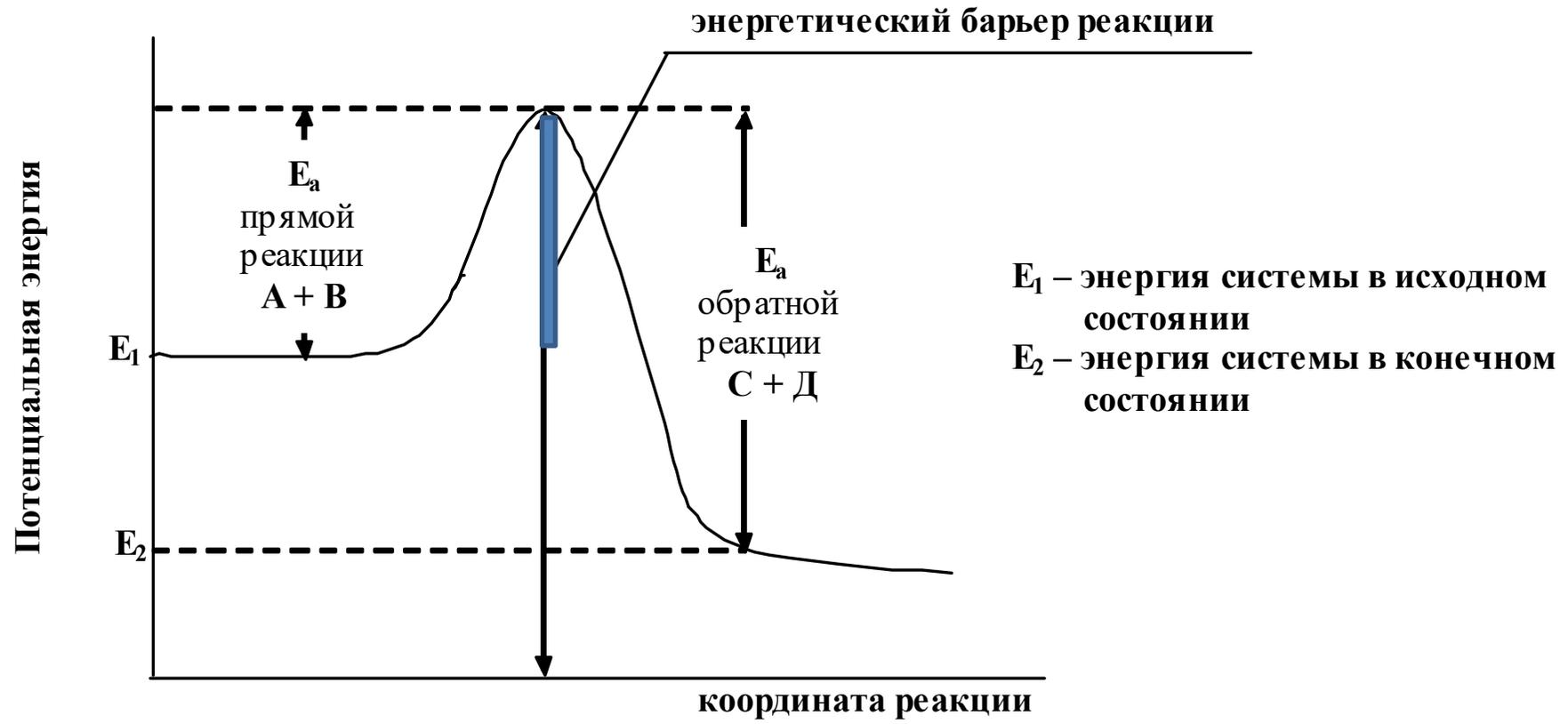
Активные соударения – это соударения, которые происходят между молекулами с большим запасом энергии.

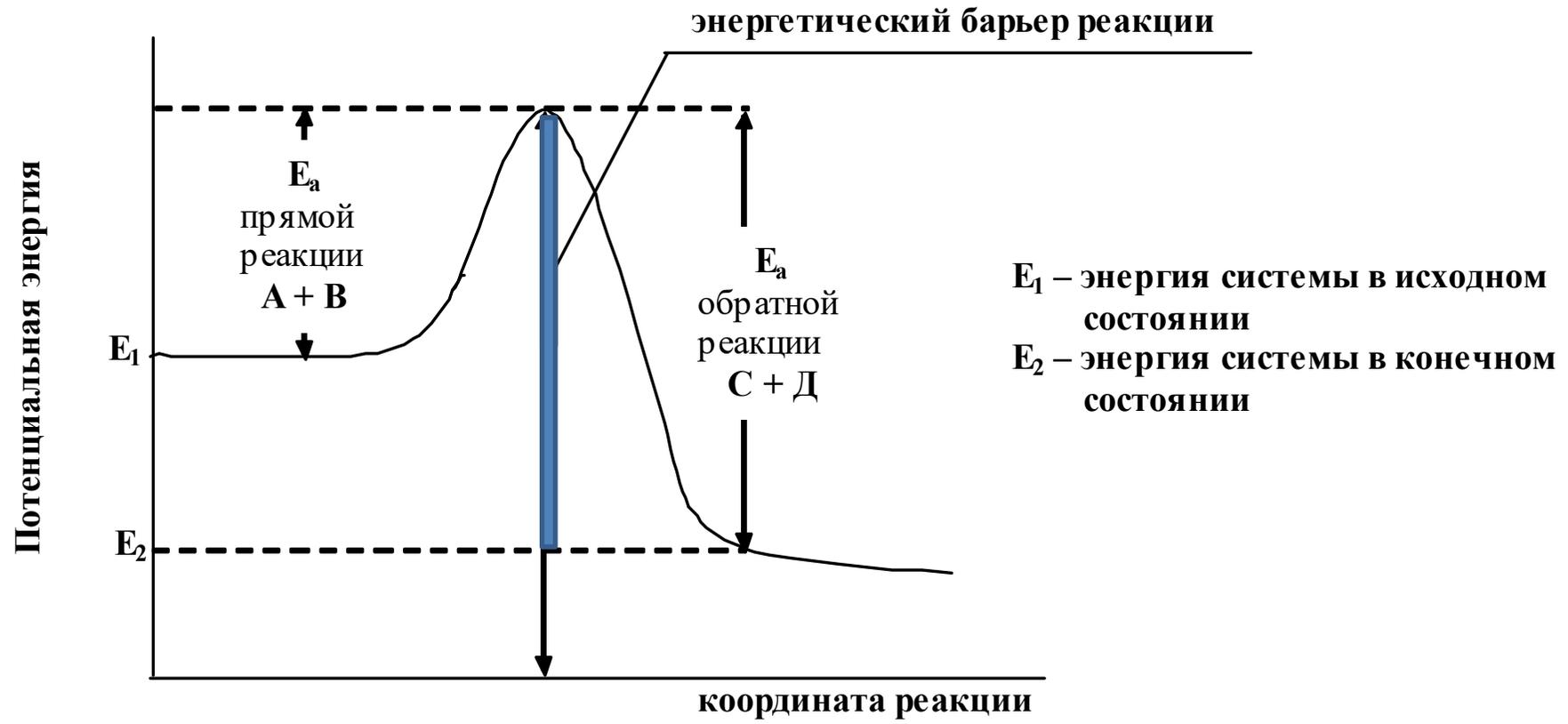
Тот минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы исходных веществ для того, чтобы их соударение было активным, называется *энергетическим барьером реакции*.

Энергетическая диаграмма реакции $A + B \rightarrow C + D$ показывает ход химической реакции (элементарного акта реакции).

То дополнительное количество энергии, которое надо добавить к средней энергии молекул исходных веществ, чтобы соударение между молекулами исходных веществ было активным, называется энергией активации (E_a).

Чем больше E_a , тем меньше константа скорости и тем значительнее влияет на нее изменение температуры.





По Аррениусу:

α – доля активных соударений от общего числа двойных соударений равна:

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

1. Чем $\downarrow E_a$, тем $\uparrow \alpha \Rightarrow \uparrow V_{\text{х.р.}}$

2. Чем $\uparrow T$, тем $\uparrow \alpha \Rightarrow \uparrow V_{\text{х.р.}}$

Когда реагируют крупные молекулы, особенно важным будет их благоприятное пространственное расположение в момент столкновения.

В 1889 г. С.Аррениус предложил уравнение: $k=A e^{-E_a/RT}$,
где A – предэкспоненциальный множитель, характеризующий
общее число двойных соударений за 1 с в 1 дм³ реакционной
смеси и учитывает ориентацию молекул;

Экспоненциальный множитель $e^{-E_a/RT}$ характеризует долю
активных соударений от общего числа двойных соударений.

Так как k –это произведение двух сомножителей A и $e^{-E_a/RT}$,
то k (константа скорости) имеет смысл числа активных
соударений.

Графический метод определения E_a по уравнению С.Аррениуса

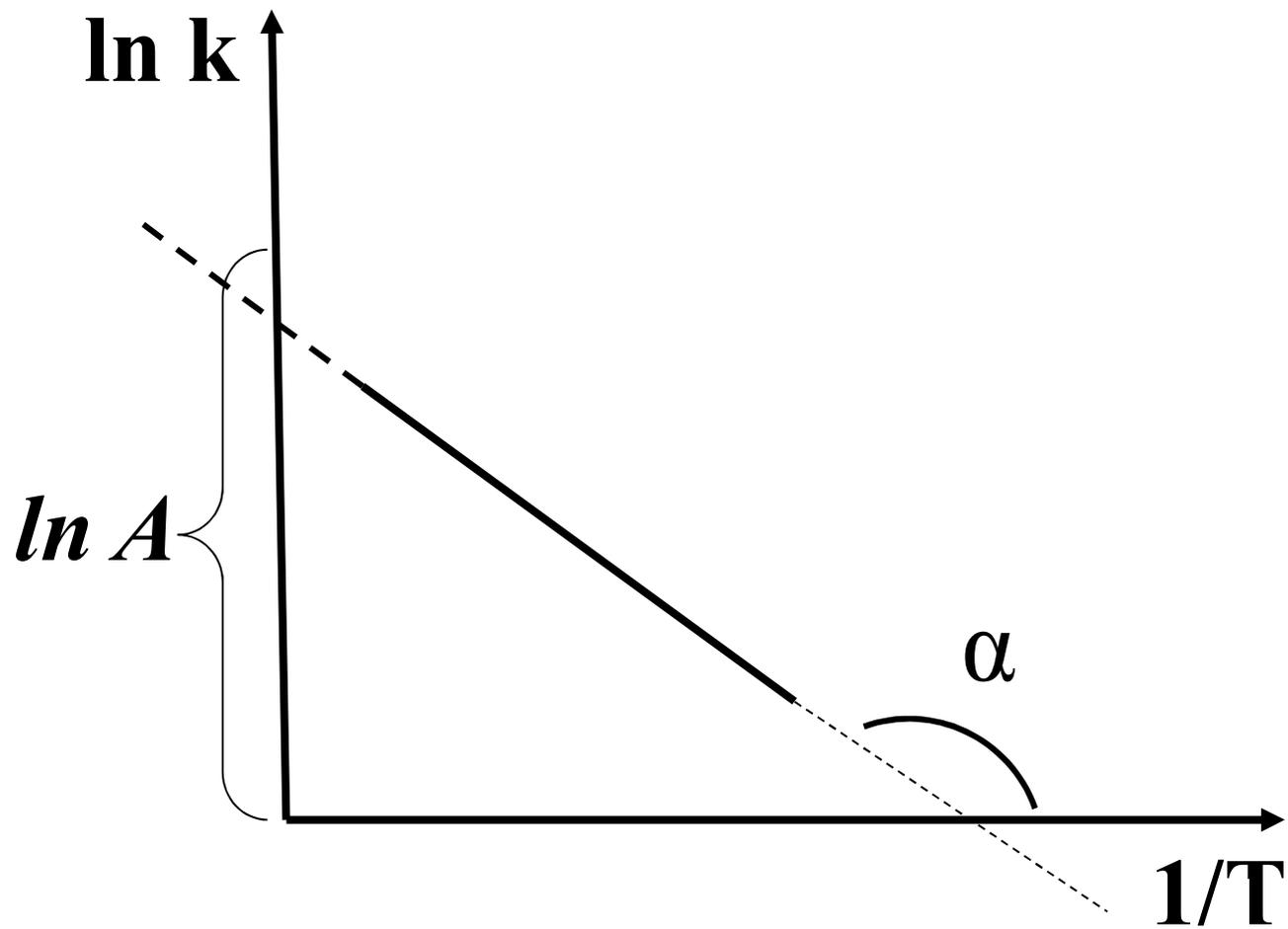
$$k_v = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Рассчитывают k_v при разных температурах.

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

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

$$y = kx + b$$



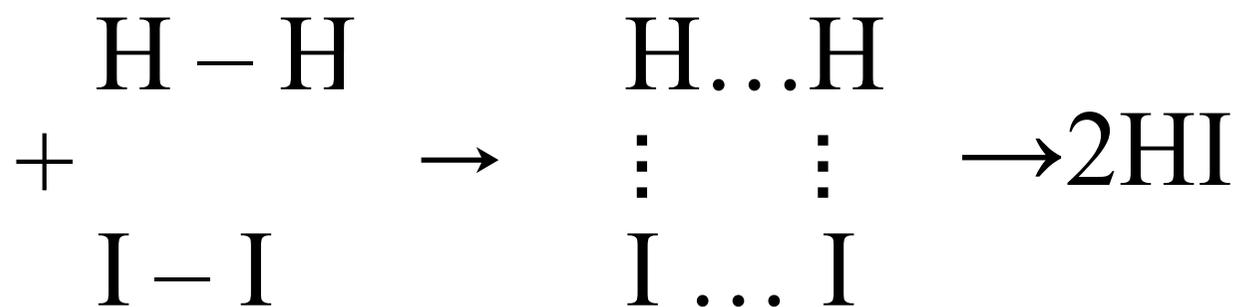
$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R} \quad E_a = -\operatorname{tg} \alpha \cdot R$$

Теория активированного (переходного) комплекса или теория переходного состояния.

Была разработана Э.Вигнером, М. Поляни, Г.Эйрингом, М. Эвансом в 30-х годах двадцатого века.

Согласно этой теории химическая реакция $A + B = C$ протекает так: $A + B \rightleftharpoons X^\ddagger \rightarrow C$, где A и B – исходные вещества, X^\ddagger - переходный комплекс, C – продукт реакции.

Переходный комплекс – это такое состояние взаимодействующих молекул, когда старые связи еще не разорвались, а новые связи в молекулах продуктов реакции еще не образовались, но перераспределение связей уже началось в момент столкновения. Время жизни ПК $\sim 10^{-12}$ с.



*переходный
комплекс*

Переходный комплекс надо отличать от промежуточных соединений. Промежуточное соединение — это стабильная молекула и характеризуется определенной длиной химических связей.

Переходный комплекс – это неустойчивое состояние реакционной системы, где межатомные расстояния постоянно меняются. Между концентрацией исходных веществ с концентрацией переходных комплексов устанавливается химическое равновесие.

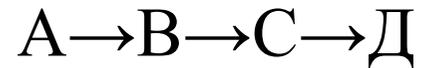
Скорость реакции напрямую зависит от концентрации переходного комплекса: чем она больше, тем больше скорость реакции. Частота распада переходных комплексов с образованием продуктов реакции считается одинаковой для всех реакций (наивысшей возможной частотой при данной температуре).

Взаимосвязь теории Аррениуса и теории переходного комплекса

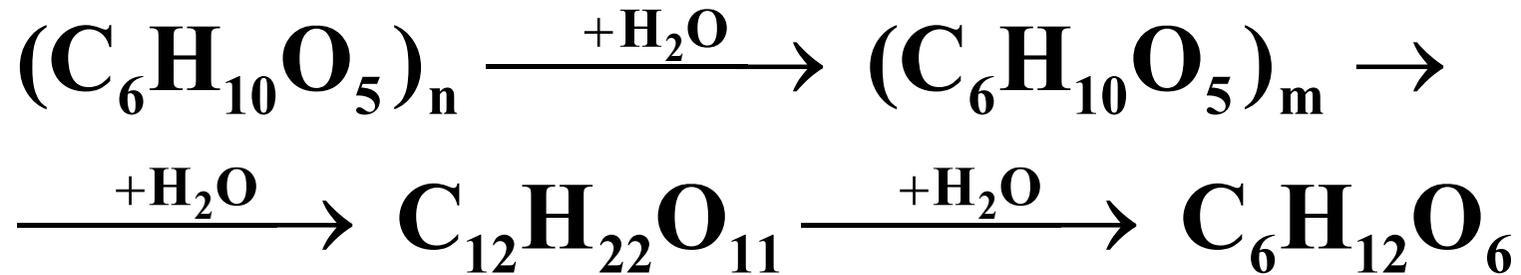
1. Энергия активации по сути является тепловым эффектом образования переходного комплекса.
2. Процесс образования переходного комплекса – всегда эндотермический.
3. Предэкспоненциальный множитель зависит от изменения энтропии в процессе образования переходного комплекса.

1. Последовательные реакции.

При последовательных реакциях продукты одной стадии являются исходными веществами для последующей

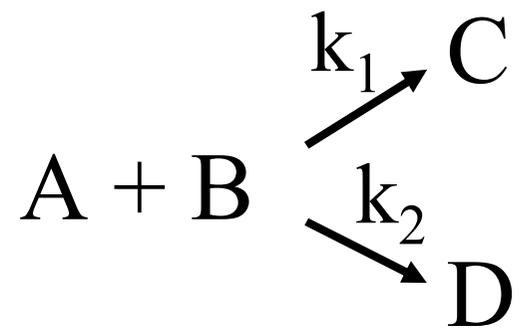


Если одна из стадий протекает значительно медленнее других, то эта стадия будет определять скорость всего процесса и ее называют лимитирующей стадией. По такому механизму идет гидролиз АТФ и крахмала, окисление питательных веществ до CO_2 и H_2O в организме.

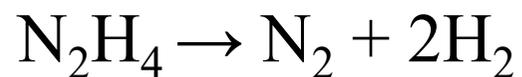


2. Параллельные реакции.

Реакции, в ходе которых из одних и тех же исходных веществ одновременно образуется несколько продуктов реакции.



Например, реакция разложения гидразина может идти по двум параллельным путям

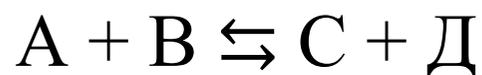


3. Сопряженные реакции. С одним и тем же реагентом могут реагировать одновременно два или более веществ и такие реакции называются сопряженными. Например: $A + B \rightarrow AB$; $A + D \rightarrow AD$.

Сопряжённые реакции – это частный случай параллельных реакций.

Синтез пептидов и белков идет только в присутствии реакции гидролиза АТФ. Многие биохимические реакции в организме протекают по механизму сопряженных химических реакций.

4. *Обратимые реакции* протекают в двух противоположных направлениях до установления состояния равновесия, когда $V_{\text{прям.}} = V_{\text{обр.}}$.



$$V_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}[A] \cdot [B]; \quad V_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}}[C] \cdot [D]$$

При равновесии равны правые части уравнений.

$$k_{\text{пр.}}[A] \cdot [B] = k_{\text{обр.}}[C] \cdot [D], \text{ откуда}$$

$$\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \mathbf{K_{x.p.}}$$

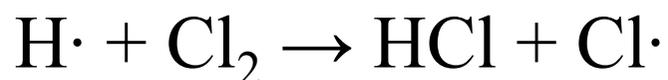
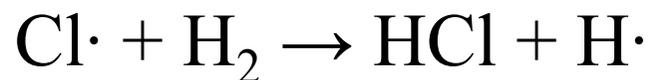
5. *Цепные реакции* протекают с участием свободных радикалов через ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций.

По цепному механизму протекают фотохимические реакции.

Каждая реакция состоит из трех стадий.

Например, реакция взаимодействия хлора с водородом может начинаться в результате воздействия света на молекулы хлора с образованием свободных атомов хлора: $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}$ (инициирование цепи)

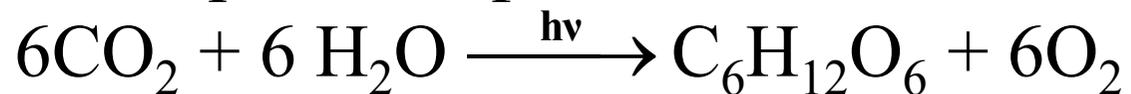
В следующей стадии цепной реакции происходит развитие цепи



Третьей стадией цепной реакции является обрыв цепи.



6. *Фотохимические реакции* протекают под действием света. Под светом понимается видимый свет, инфракрасное и ультрафиолетовое излучения. Под действием квантов света $h\nu$ (h – постоянная Планка, ν – частота излучения) молекулы становятся возбужденными, т.е. активными и вступают в химическое взаимодействие. Фотохимические реакции характеризуются квантовым выходом. Под квантовым выходом понимается число молекул, которые прореагировали при поглощении одного кванта света. Фотохимические реакции лежат в основе механизма зрения, процесса фотосинтеза.



Катализ и катализаторы.

Катализ – изменение скорости реакции под действием веществ, которые сами не изменяются ни качественно, ни количественно в конце реакции. Эти вещества называются **катализаторами**.

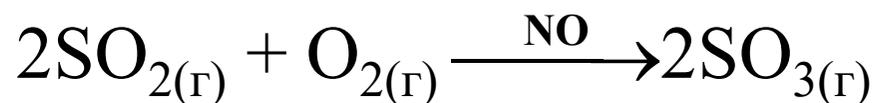
Катализатор не влияет на константу химического равновесия. Он только ускоряет или замедляет достижение химического равновесия, но одинаково влияет на константу скорости прямой реакции и на константу скорости обратной реакции.

Катализатор ведет реакцию по пути с меньшей или с большей энергией активации E_A . **Положительный** катализатор увеличивает скорость реакции, т.к. уменьшается E_A ; **отрицательный** катализатор уменьшает скорость реакции и увеличивает E_A (ингибиторы).

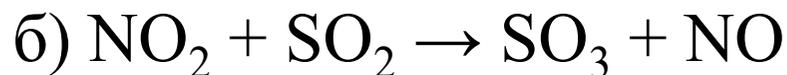
Катализатор практически не влияет на общее число соударений, но влияет на энергию активации E_A .

Катализатор может способствовать достижению ориентации, необходимой для взаимодействия молекул.

Гомогенный катализ.



Механизм. а) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (промежуточное соединение)



Промежуточные соединения – устойчивые соединения с устойчивыми химическими связями. Промежуточные соединения уменьшают энергию активации реакции.

Гетерогенный катализ.



Адсорбционная теория катализа

1. Локальное увеличение концентрации молекул исходных веществ на активных центрах катализатора.
2. На активных центрах идет ослабление или разрушение химических связей в молекулах исходных веществ, что заставляет их распадаться до атомов, которые реагируют друг с другом и образуют молекулу нового вещества, которое покидает поверхность катализатора.

Особенности кинетики гетерогенных реакций

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



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

$$V = k_v \cdot [\text{B}]^2$$

2. V реакции зависит от площади соприкосновения реагирующих фаз, т. е. от дисперсности фаз.

3. От скорости диффузии реагирующих молекул.

Биологические катализаторы – ферменты

Химические процессы в живых организмах осуществляются при помощи биологических катализаторов – ферментов. Все известные в настоящее время ферменты являются белками или РНК (рибозимами), многие из которых содержат ионы металлов.

Особенности действия ферментов.

1. *Высокая каталитическая активность.*

Ферменты резко снижают E_A биохимических реакций.



Гидролиз мочевины: кислотой – $E_A = 103$ кДж/моль; уреазой $E_A = 28$ кДж/моль.

2. **Высокая специфичность и направленность действия.** Например, амилаза, которая содержится в слюне, легко и быстро расщепляет крахмал, но не расщепляет сахарозу. Фермент уреазы расщепляет только мочевину.

3. **Мягкие условия действия ферментов.** Каталитическое действие ферментов происходит при температуре 37 – 40⁰С, атмосферном давлении и определенном значении рН.

4. **Отсутствие побочных эффектов** в биохимических реакциях с участием ферментов.

Скорость ферментативной реакции зависит прежде всего от концентрации фермента и концентрации субстрата. Чем больше концентрация фермента, тем больше скорость реакции. В ферментативной кинетике очень важна зависимость скорости реакции от количества субстрата при данном количестве фермента.

При небольшом количестве субстрата скорость ферментативной реакции пропорциональна его концентрации, т.е. реакция имеет первый или второй порядок.

При дальнейшем увеличении концентрации субстрата скорость реакции достигает максимального значения V_{\max} .

При больших концентрациях субстрата скорость реакции не зависит от концентрации $V = V_{\max} = k$, т.е. реакция имеет нулевой порядок.

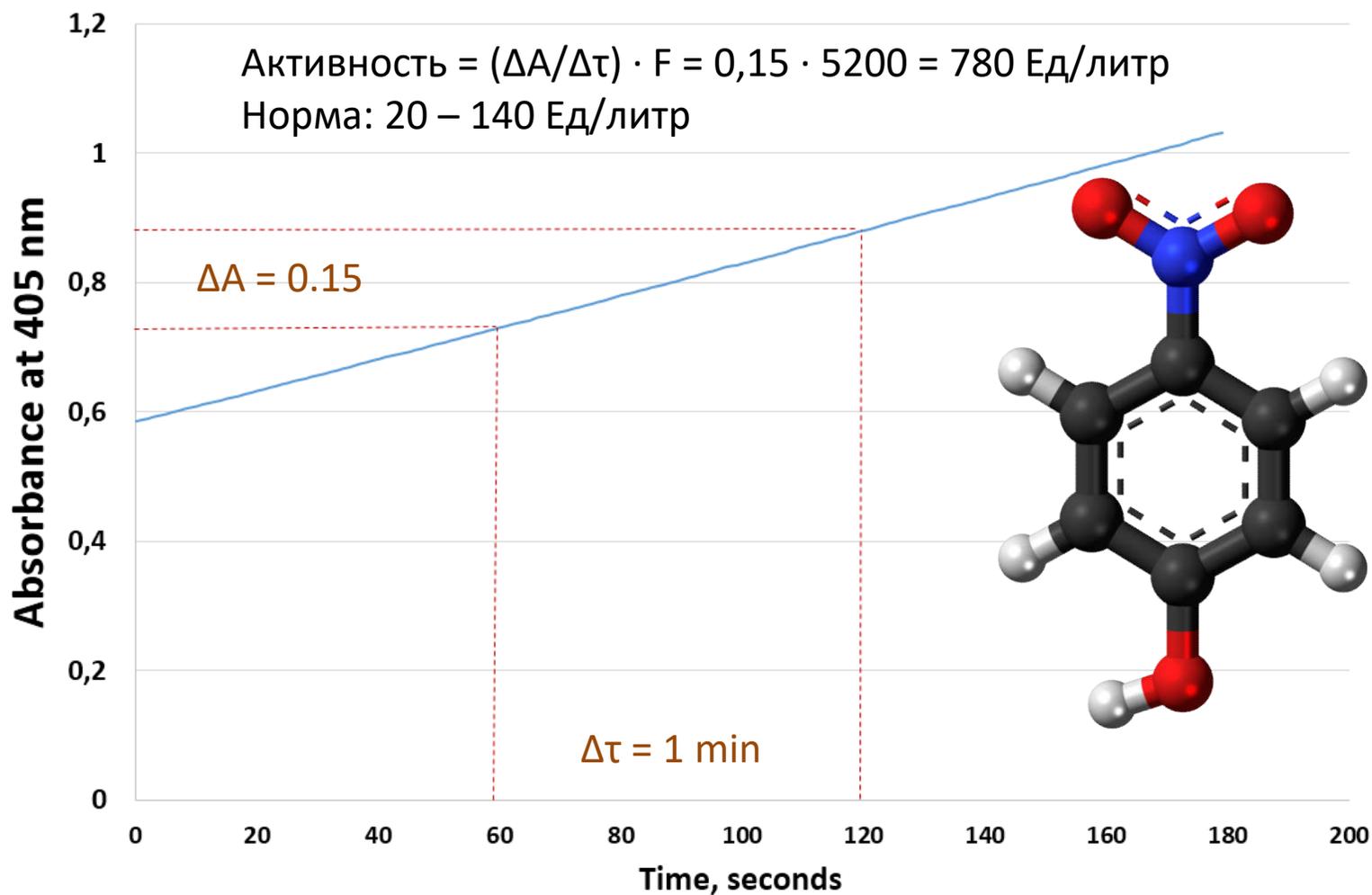
Общая схема действия ферментов не отличается от обычных катализаторов.



где E – энзим (фермент), S – субстрат [ES] – фермент-субстратный комплекс, P – продукт реакции, k_1 , k_2 , k_3 , k_4 – константы скорости реакций.

Вследствие изменений активности ферментов возникают болезни. Например, в результате снижения активности фермента тирозиназы, катализирующей реакцию превращения тирозина пигментных клеток в меланин, возникает болезнь альбинизм.

Скорость реакции дефосфорилирования пара-нитрофенола щелочной фосфатазой



Спасибо за внимание!!!