

Лекция 9

Химическая кинетика

Химическая
кинетика - то раздел
химии, изучающий
скорость и механизм
химических реакций.

**Кинетический метод
исследования, наряду с
термодинамическим и
квантово-механическим,
широко применяется в
современном
естествознании.**

План

9.1 Понятие о скорости и механизме химических реакций.

9.2 Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций.

9.3 Влияние температуры на скорость химических реакций.

9.1 Химические реакции



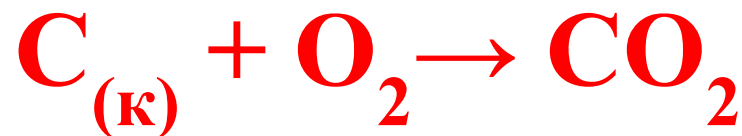
Гомогенные

протекают в
одной фазе:



Гетерогенные

протекают на
границе
раздела фаз:



**Средняя скорость гомогенной
реакции (v) равна изменению
концентрации вещества в единицу
времени:**

$$v = \pm \frac{[A] - [A]_0}{\tau}$$

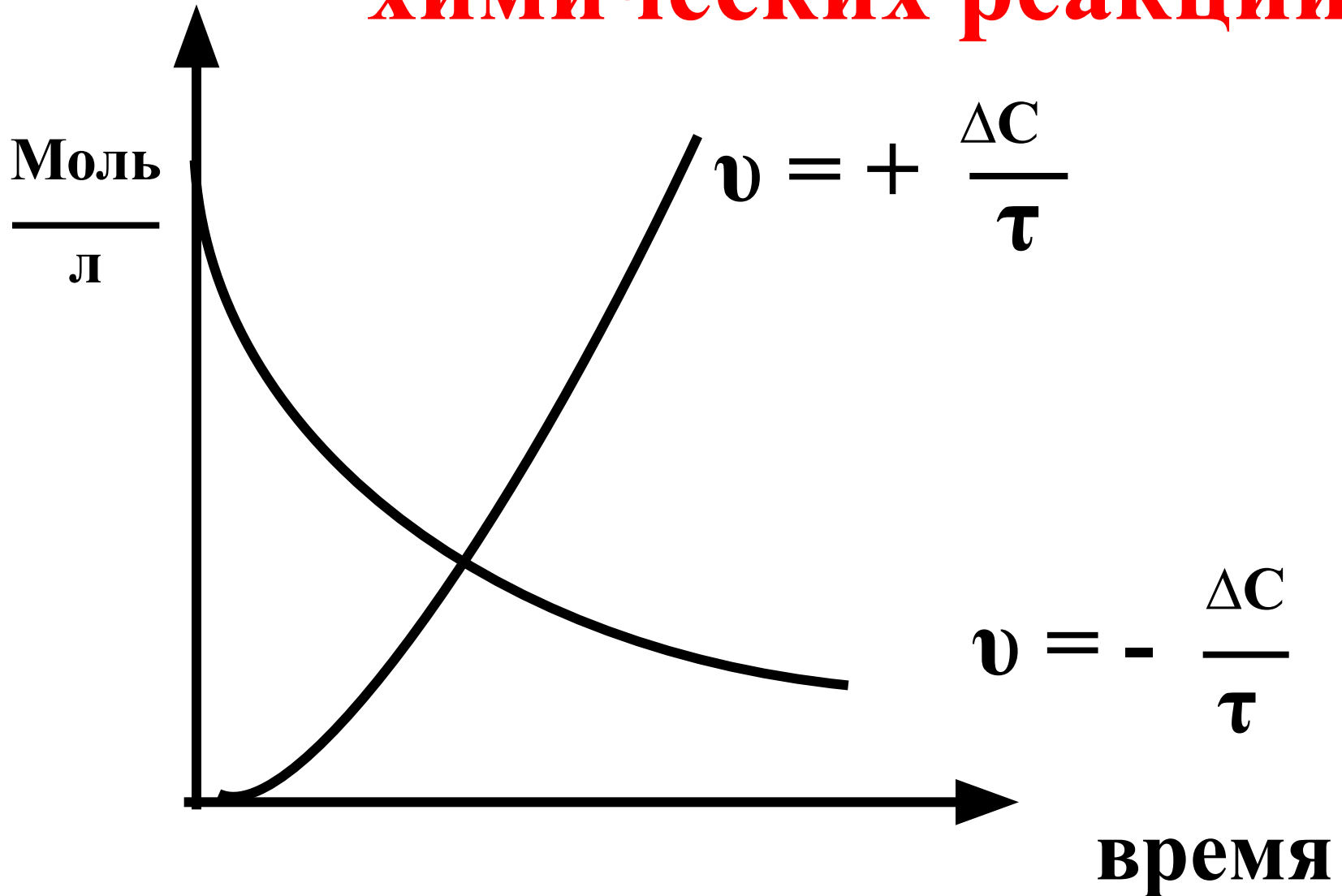
**$[A]_0$ и $[A]$ – исходная и
конечная концентрация
вещества, моль/л**

τ - время реакции, с., мин.,

(+) – вещество образуется,

(–) – вещество расходуется.

Кинетические кривые химических реакций



Скорость гетерогенной реакции
равна изменению количества вещества в
единицу времени на единице площади
поверхности раздела фаз:

$$v = \pm \frac{v - v_0}{S \times \tau}$$

где v_0 и v — количество
вещества в начальный
и конечный момент
времени, моль
 S — площадь
поверхности раздела
фаз, м^2

**Большинство биохимических
реакций являются гомо-
генными. Они протекают с
различной скоростью.**

**Например, химические
реакции, лежащие в основе
передачи нервного импульса,
протекают практически
мгновенно.**

**Полное обновление
костной ткани
осуществляется за 4-7
лет. Время обновления
белков на половину
составляет около 70
дней.**

**На скорость
химических реакций
влияет:**

- а) природа реагирующих
веществ,**
- б) их агрегатное
состояние,**

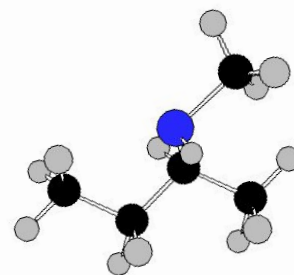
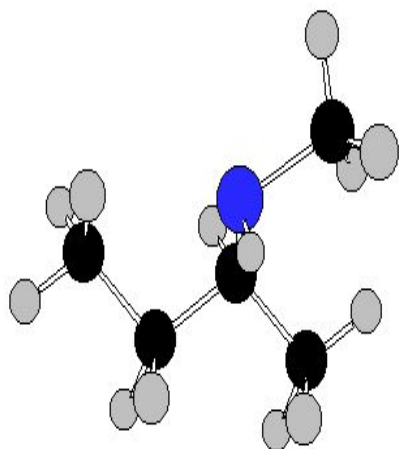
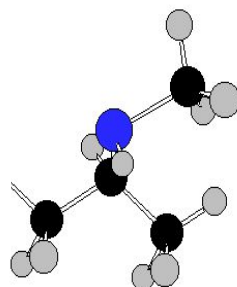
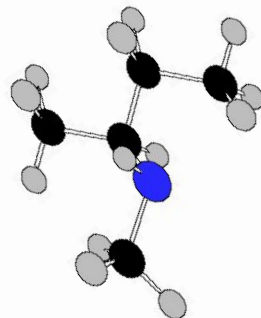
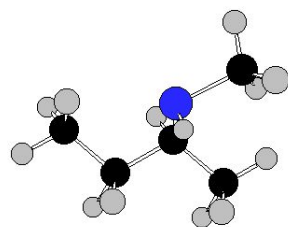
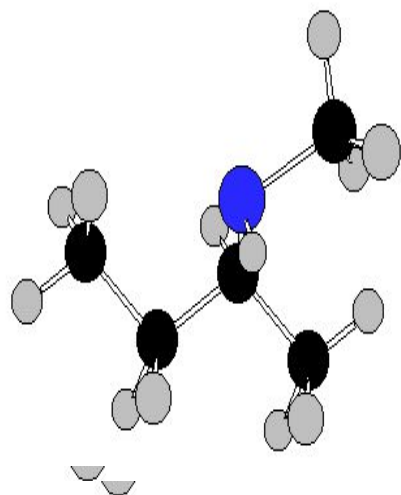
**в) природа растворителя
(если реакция протекает
в растворе),**

**г) площадь поверхности
реагирующих веществ
(для гетерогенных
реакций),**

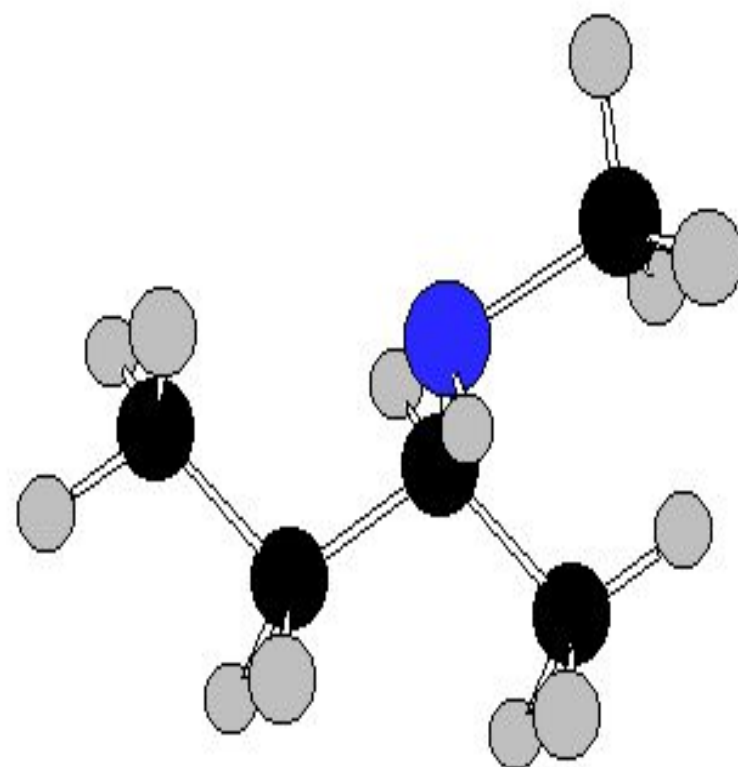
**д) концентрация
реагирующих веществ,
е) давление (для
газофазных реакций),
ж) температура,
з) катализатор.**

**Чтобы произошла
химическая реакция,
необходимо взаимодействие
между молекулами
реагирующих веществ.**

**Это взаимодействие
происходит в форме
столкновения молекул.**



**Во всем
многообразии
столкновений
выделяют
элементарные
стадии процесса.**



Элементарная стадия

**— ЭТО СТОЛКНОВЕНИЕ
МОЛЕКУЛ
реагирующих
веществ, приводящее
к образованию
молекул продуктов.**

Механизм химической реакции

**— ЭТО ЧИСЛО И
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
СТАДИЙ ПРОЦЕССА.**

**Характеристикой
механизма является
молекулярность
элементарных стадий.**

**Молекулярность — это
число частиц, участвующих
в элементарном
превращении.**

Различают:

а) мономолекулярные превра-

щения: $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$

б) бимолекулярные превраще-

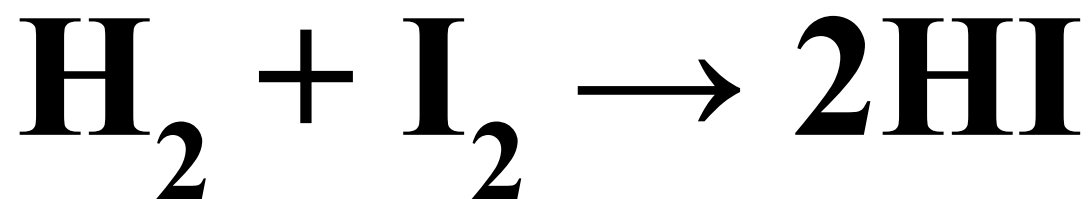
ния: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$

в) тримолекулярные превра-

щения: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

**Молекулярность не
может быть больше
трех, т.к. вероятность
столкновения четырех
и более частиц
ничтожно мала.**

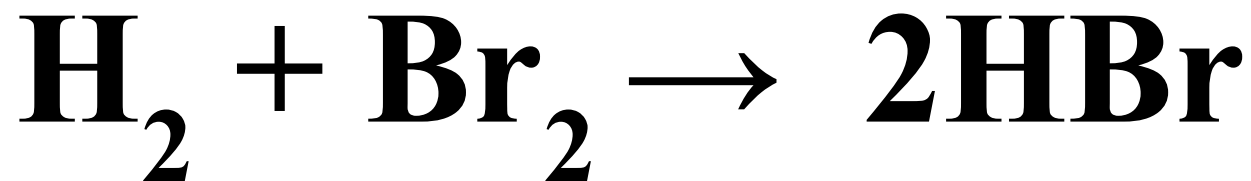
**Химическая реакция
является простой, если
представляет собой
многократное чередование
одной элементарной
стадии:**



Если химическая реакция протекает в несколько стадий, то она является сложной. К наиболее сложным относятся радикальные (цепные) реакции, протекающие с участием радикалов.

Радикал – это атом или группа атомов, имеющие неспаренный электрон.

Радикалы образуются в результате термоллиза, фотолиза, ОВР.

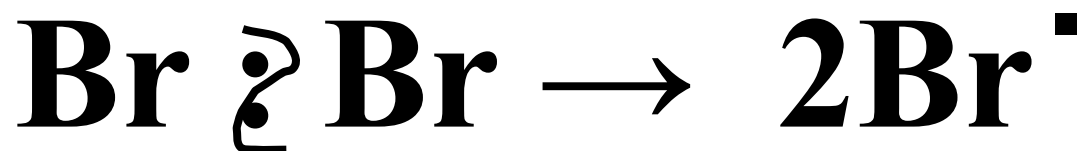


Механизм:

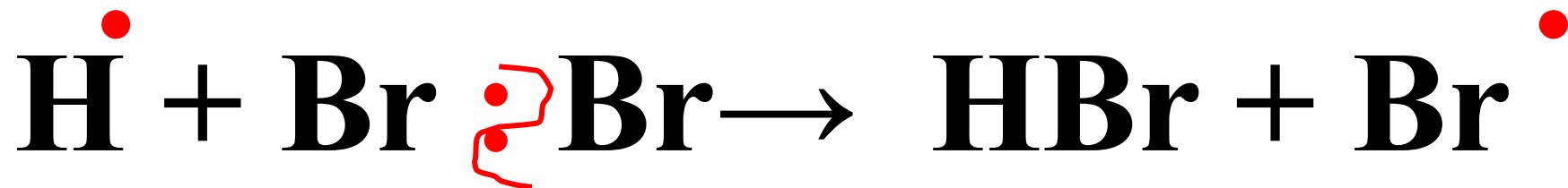
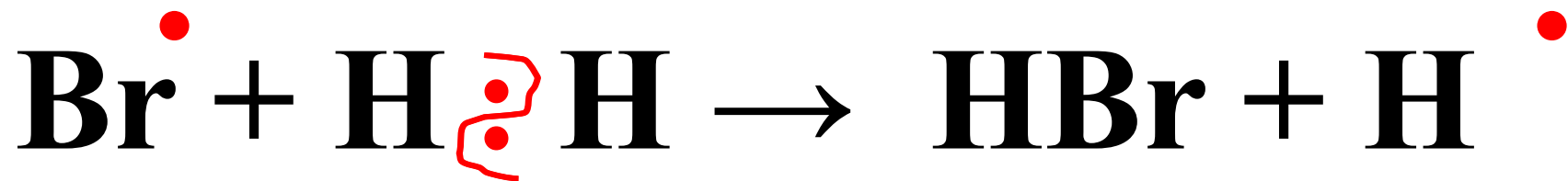
1) стадия

инициирования

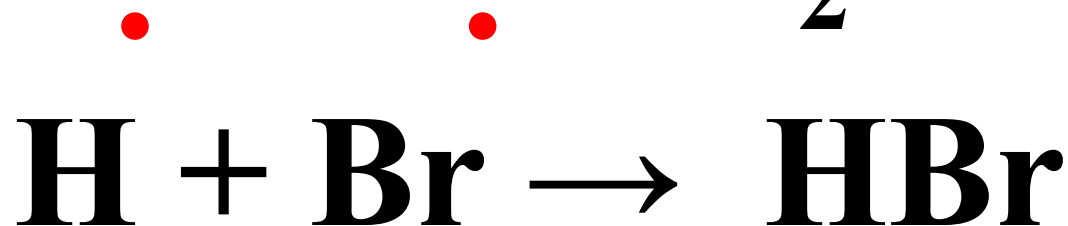
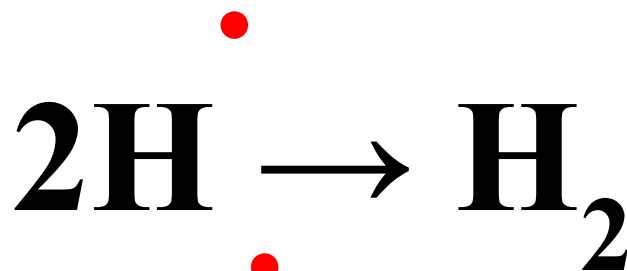
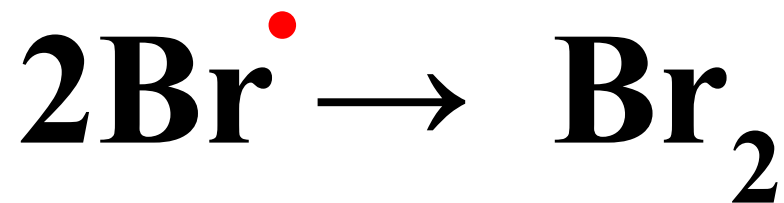
(мономолекулярная)



2) рост цепи
(бимолекулярная
стадия):



3) обрыв цепи
(бимолекулярные
стадии)



**Радикальные реакции
протекают *in vivo* под
действием радикалов
 $\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{RO}_2^\bullet$,
 $\text{O}_2^\bullet$ и др.**

**Ученые считают, что
накопление
радикалов во
внутриклеточных
жидкостях — одна из
причин старения.**

**Реакция пероксидного
окисления липидов, скорость
которой резко возрастает даже
под воздействием малых доз
радиации, приводит к
разрушению клеточных
мембран, нарушению обмена
веществ в клетке, снижению
клеточного иммунитета.**

**Для снижения скорости
пероксидного
окисления
используется**

**антиоксиданты:
витамины А, Е, С,
соединения селена.**

**9.2 Уравнения,
описывающие влияние
концентрации реагирующих
веществ на скорость
химических реакций,
называются кинетическими
уравнениями.**

Кинетические уравнения
составляют на основе закона
действующих масс (Гульдберг и
Вааге, 1867): скорость химических
реакций прямо пропорциональна
произведению концентраций
реагирующих веществ,
возведенных в некоторые
показатели степени.

Математическое выражение

ЗДМ для реакции:



$$v = k [A]^x [B]^y [C]^z$$

**где k – константа скорости,
являющаяся фундаментальной
кинетической характеристикой
реакций.**

k зависит от температуры и природы веществ и не зависит от их концентрации;

[A], [B], [C] – концентрации реагирующих веществ, моль/л;

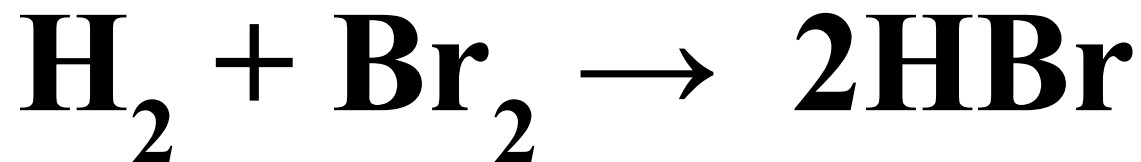
x, y и **z** – порядок реакции по веществам.

Общий порядок реакции (**n**)

$$\text{равен: } \mathbf{n = x + y + z}$$

**Порядок реакции определяется
только экспериментально. Он
является величиной
формальной и может
принимать любые значения:
положительные,
отрицательные, целые ,
дробные, а также 0.**

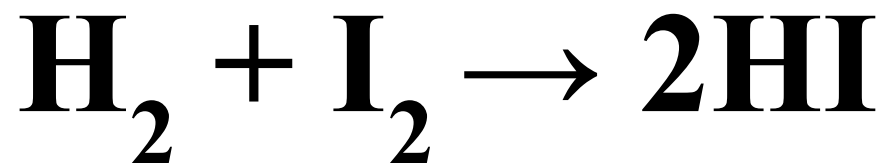
Для радикальной реакции



кинетическое уравнение

$$v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

**Только для простых
реакций порядок и
молекулярность
совпадают:**



$$v = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Кинетическое описание простых реакций.

Реакции нулевого порядка
($n=0$)

Примеры: фотохимические,
каталитические и
ферментативные реакции (при
высокой концентрации
субстрата).

Условное уравнение: $A \rightarrow P$

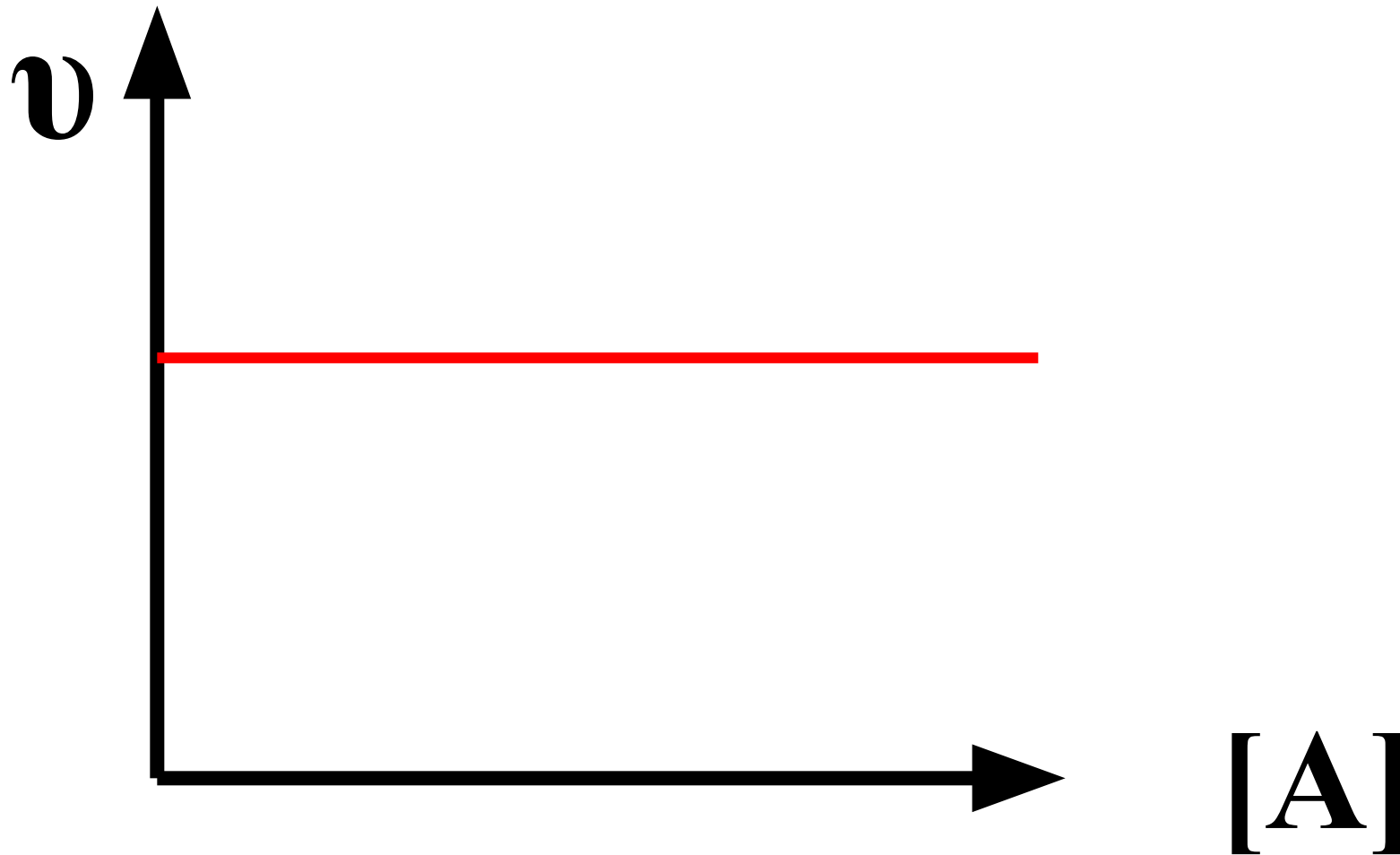
**Кинетическое
уравнение:**

$$v = k [A]^0 = k$$

**Константа
скорости**

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{\tau}$$

Кинетическая кривая реакций нулевого порядка



Время полуреакции ($\tau_{1/2}$) —
это время, необходимое для
уменьшения концентрации
исходного вещества в два раза.

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Реакции первого порядка ($n=1$)

Примеры: каталитические и ферментативные реакции (при низкой концентрации субстрата), радиоактивный распад, выведение лекарственных препаратов из организма человека.

Условное уравнение: $A \rightarrow P$

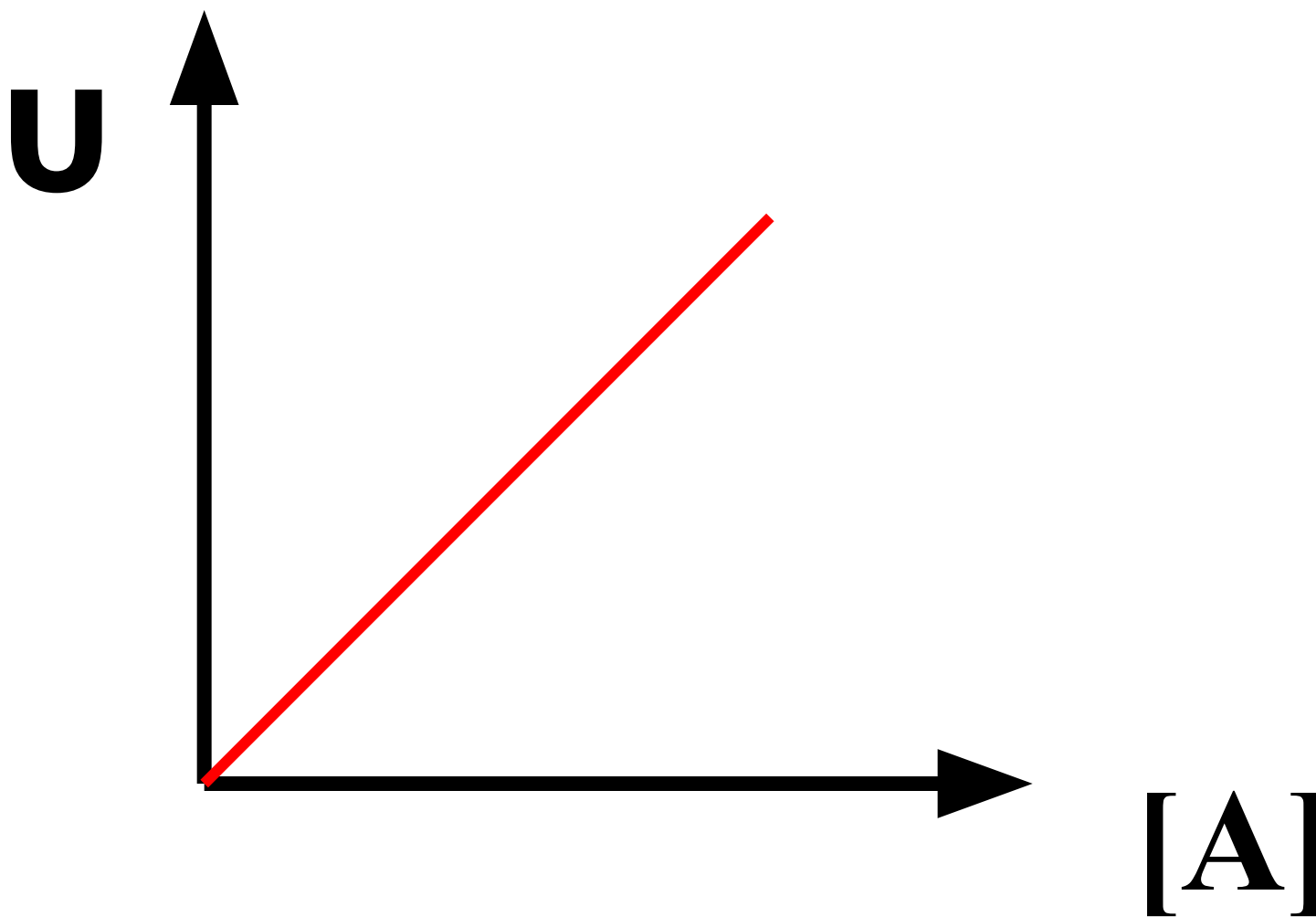
**Кинетическое
уравнение:**

$$v = k [A]$$

**Константа
скорости**

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

Кинетическая кривая реакции первого порядка



Время полуреакции:

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

Период полураспада некоторых радионуклидов

$I^{131} = 8 \text{ дней}$

$Sr^{90} = 27 \text{ лет}$

$Cs^{137} = 26,6 \text{ года}$

Реакции второго порядка ($n=2$)

Примеры: гидролиз
белков, жиров,
углеводов и других
биологически активных
соединений.

Условные уравнения:



Кинетические уравнения:

$$v = k [A]^2$$

$$v = k [A] [B]$$

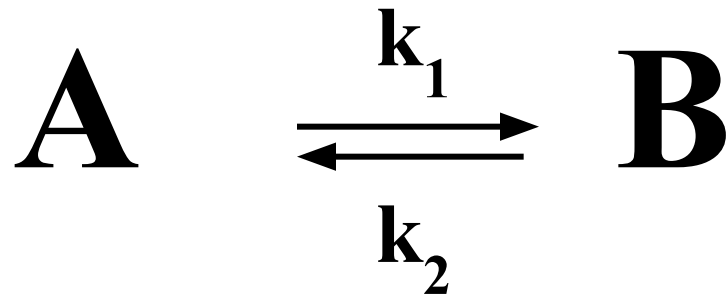
Константа скорости:

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 \times [A]}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k[B]_0}$$

Кинетика сложных реакций

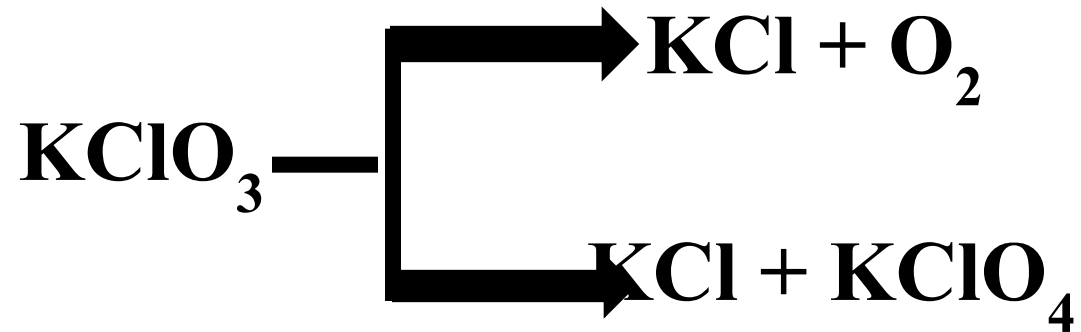
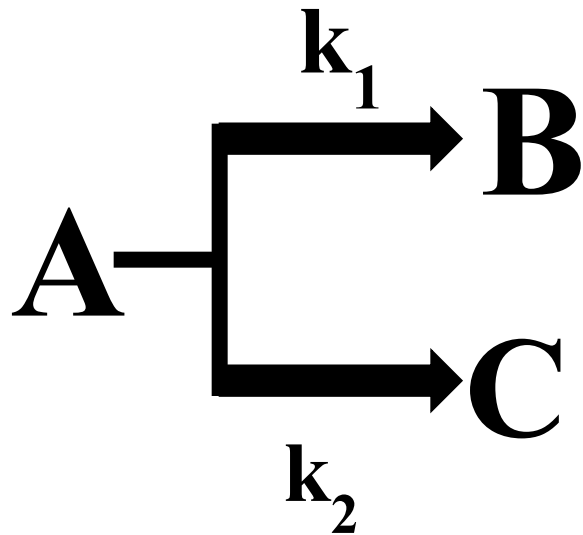
1) обратимые реакции



Кинетическое уравнение:

$$\mathbf{U = k_1[A] - k_2[B]}$$

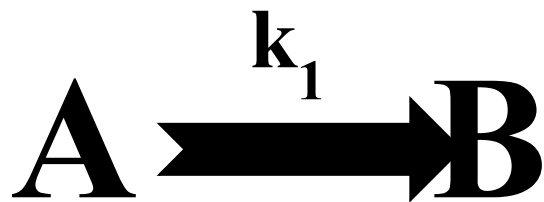
2) Параллельные реакции



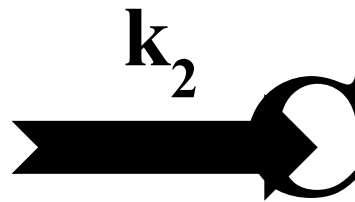
Кинетическое уравнение:

$$v = k_1 ([A]_0 - [B]) + k_2 ([A]_0 - [C])$$

3) Последовательные реакции



быстрая

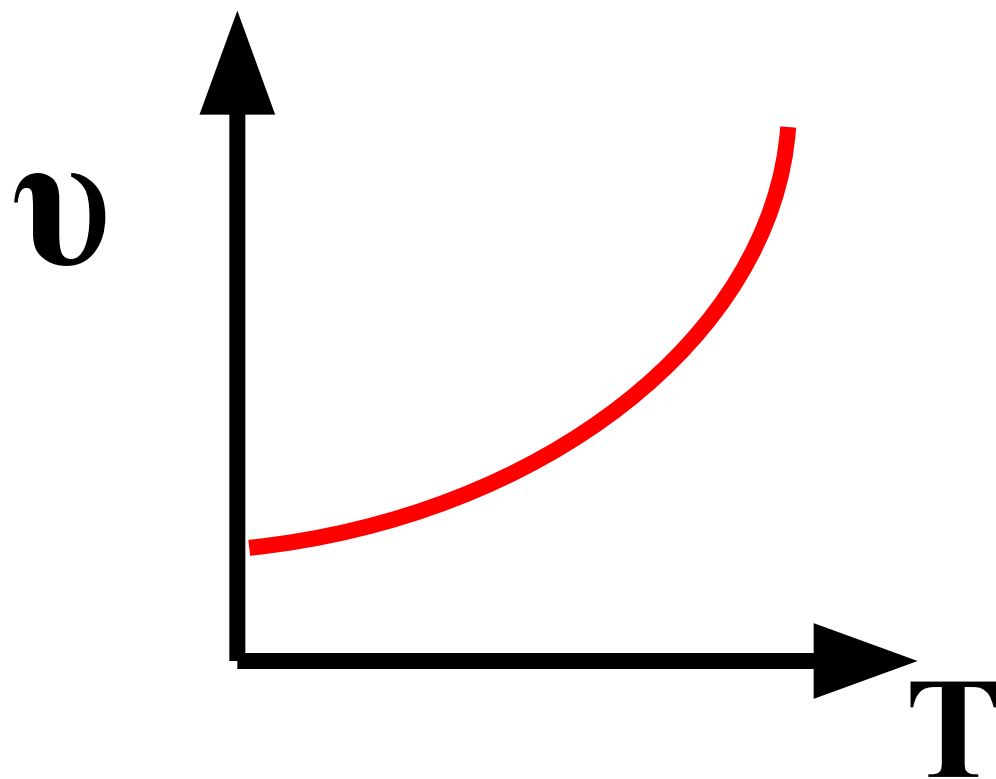


медленная

(лимитирующая)

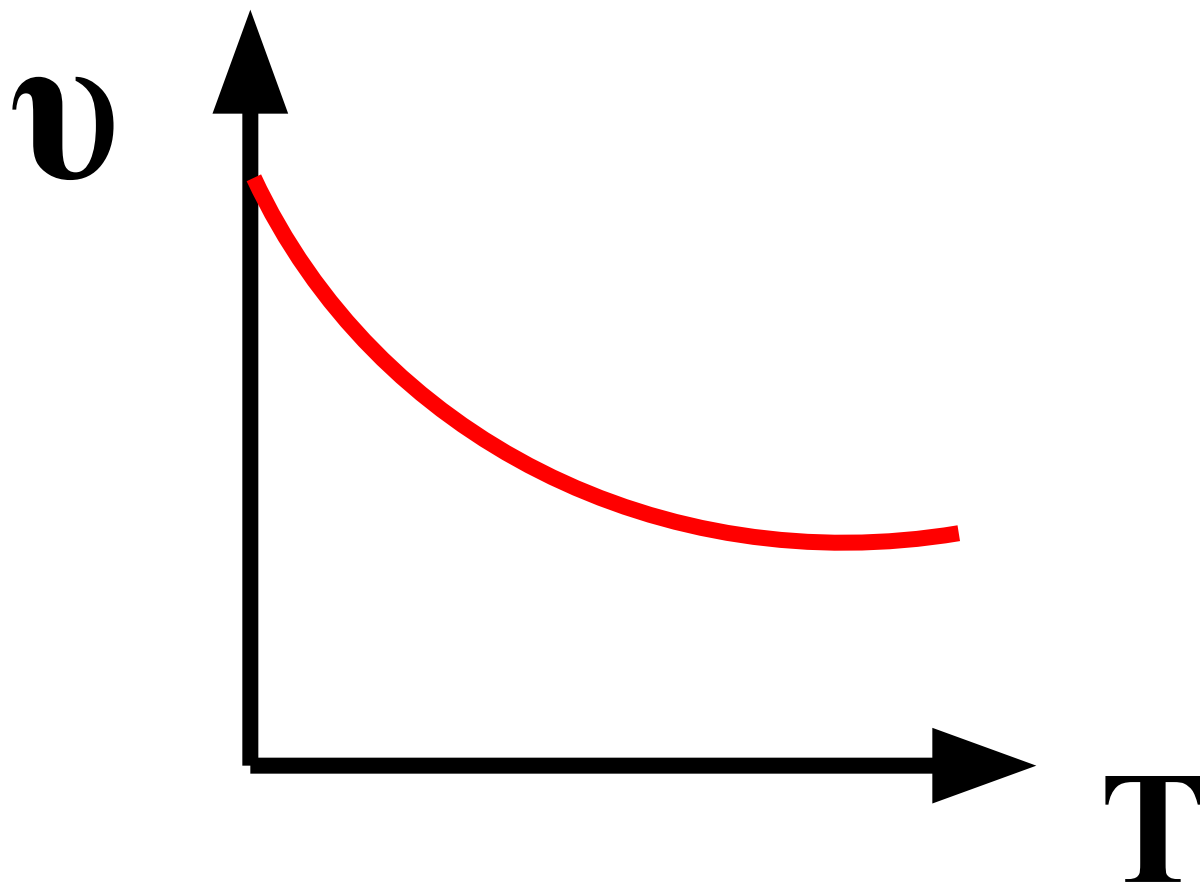
Скорость реакции равна скорости ее
лимитирующей стадии: $v = k_2 [B]$

9.3 На рисунках представлена зависимость скорости химических реакций разных типов от температуры.

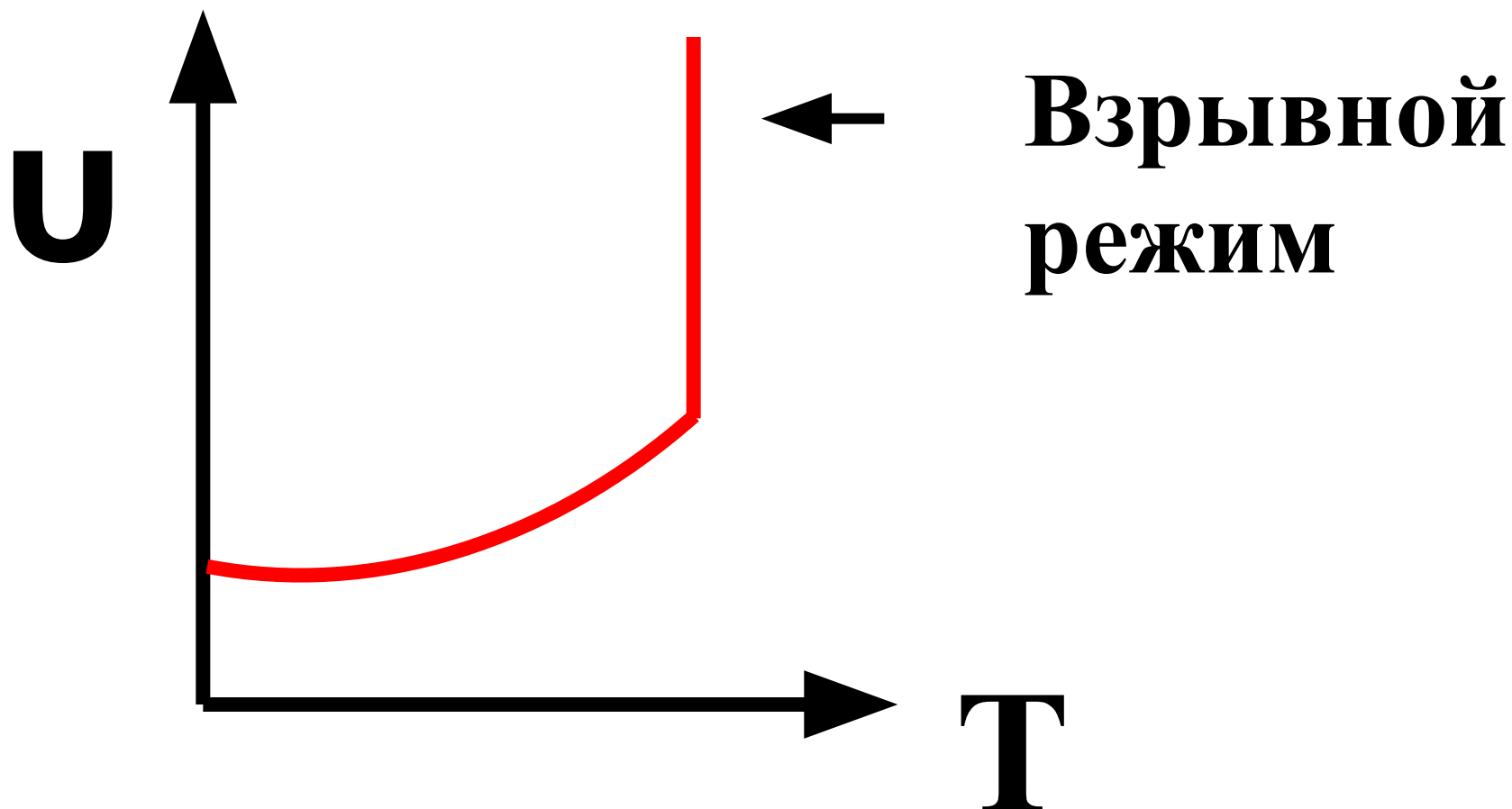


**Большинство
реакций**

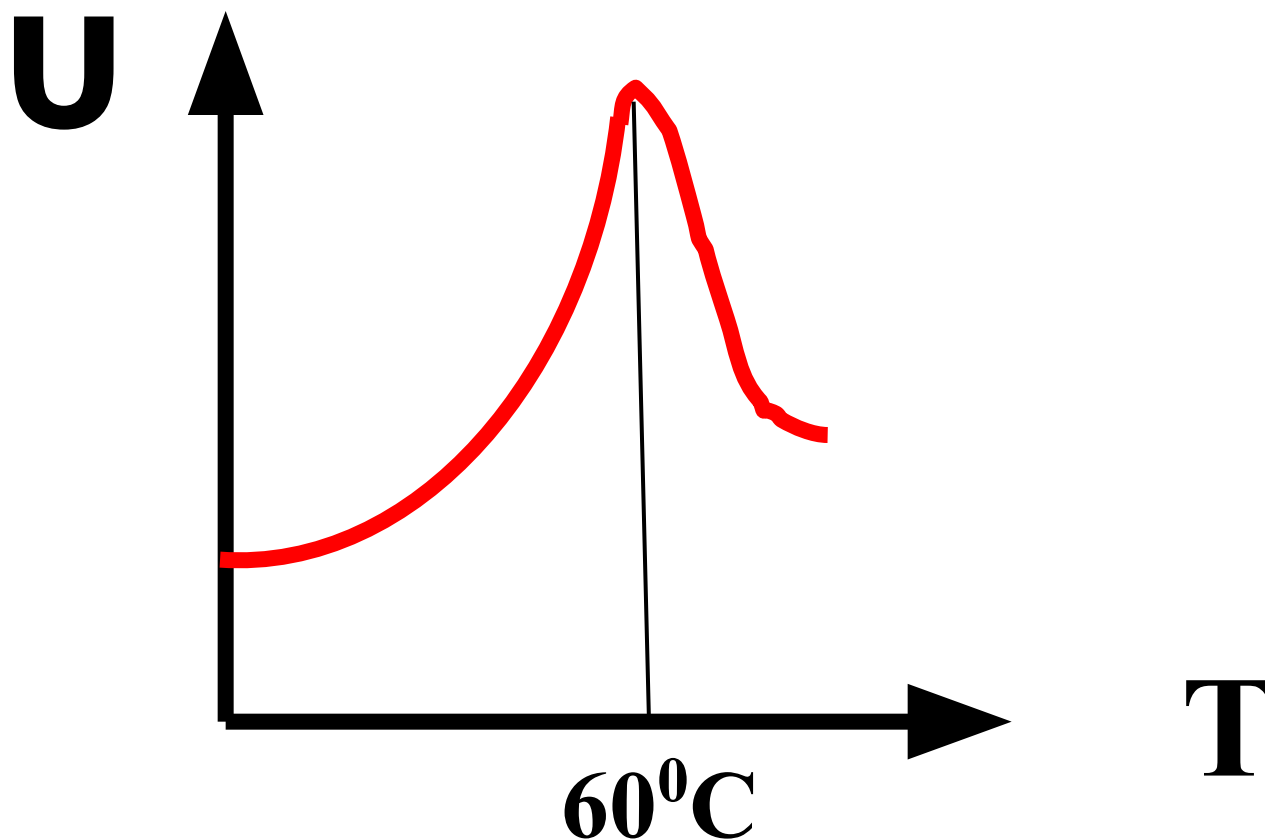
Тримолекулярные реакции



Радикальные реакции



Ферментативные реакции



**Для большинства
химических реакций
выполняется правило**

**Вант-Гоффа: при
повышении температуры
на каждые 10^0 скорость
реакции возрастает в 2-4
раза.**

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

где T_1 и T_2 - начальная и конечная температура,

γ - температурный коэффициент реакции

$$2 < \gamma < 4$$

Для биохимических реакций

$$1,5 < \gamma < 3,$$

**поэтому при повышении
температуры больного до
39,5⁰С скорость
биохимических реакций
возрастает в 1,13 - 1,39 раза
(на 13-19%).**

Значительно точнее зависимость скорости и температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$v = v_0 e^{-E_{ак}/RT}$$

$$k = k_0 e^{-E_{ак}/RT}$$

где U_0 и k_0 - коэффициенты
пропорциональности,

называемые

предэкспоненциальными
множителями,

$E_{ак}$ - энергия активации,
кДж/моль.

**С точки зрения теории
активного комплекса,
энергия активации - это
энергия образования
активного комплекса из
реагирующих веществ.**

Энергия активации

иначе называется

энергетическим

барьером

химической

реакции.

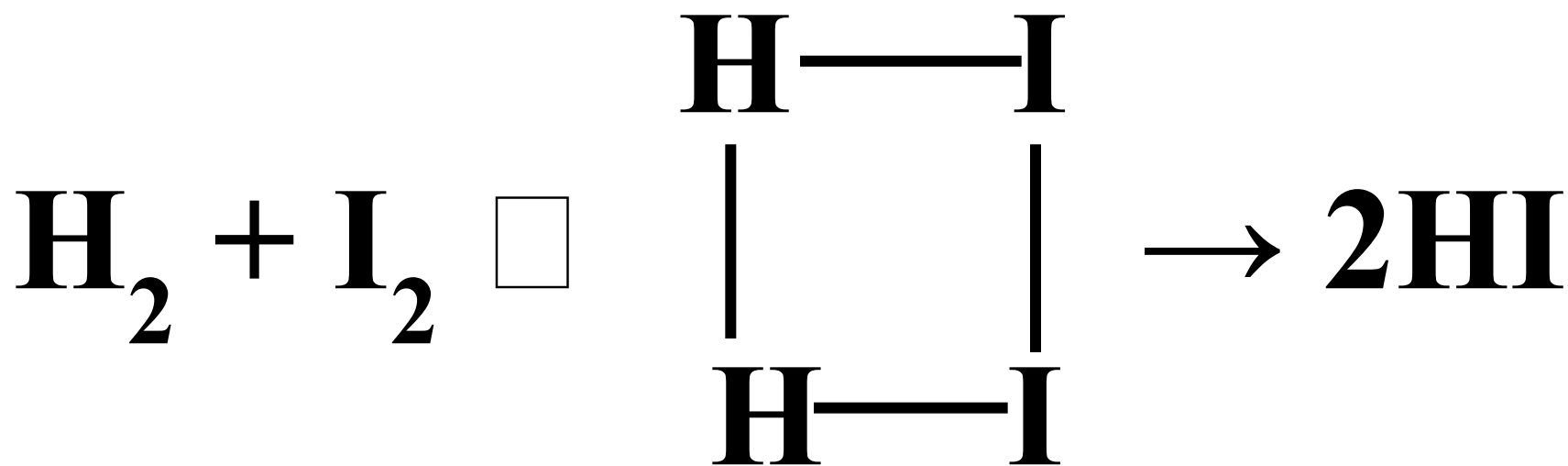
АКТИВНЫЙ КОМПЛЕКС

- промежуточная частица,
в которой старые связи
еще не полностью
разорвались, а новые - не
полностью образовались.**

Схема химической реакции :

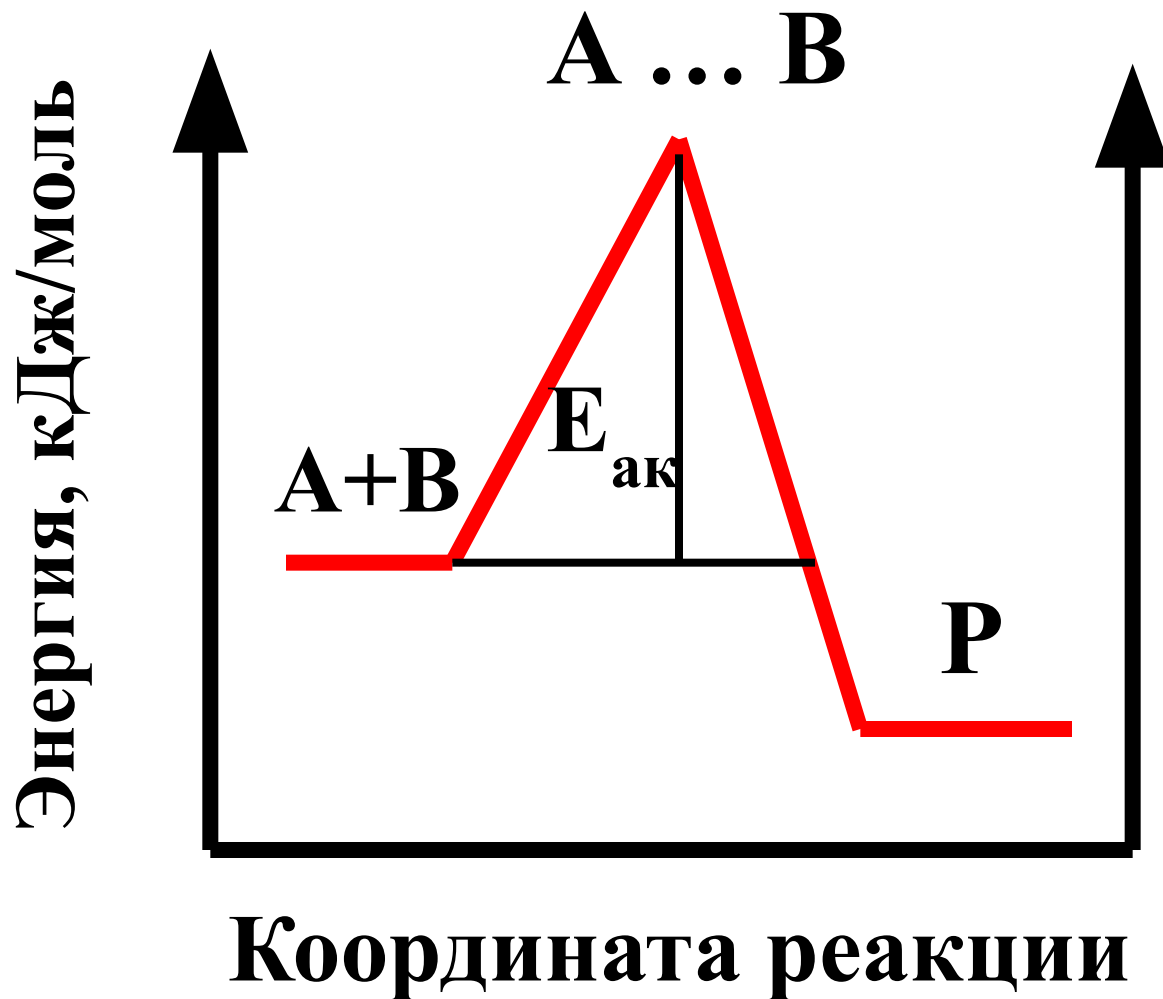


$A...B$ - **активный
комплекс**

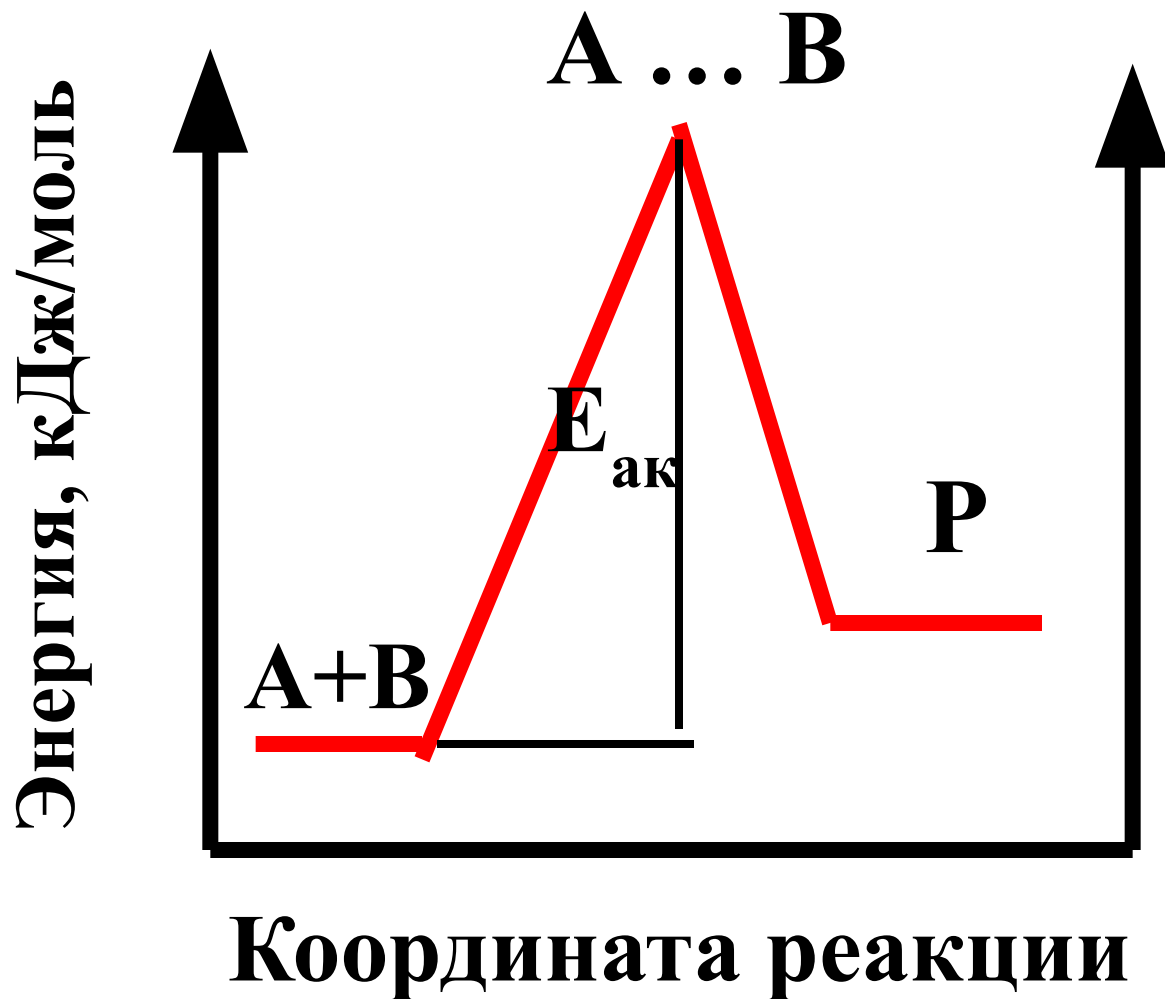


AK

Энергетическая диаграмма экзотермической реакции



Энергетическая диаграмма эндотермической реакции



Энергия активации

($E_{\text{ак}}$) зависит от

природы

реагирующих веществ

и не зависит от

температуры.

**С повышением температуры
в реакционной смеси
возрастает доля **активных
молекул**, способных
преодолеть энергетический
барьер химической реакции,
что приводит к увеличению
ее скорости.**

**Кроме термических,
существуют
нетермические способы
активации молекул:
фотохимические,
электрические и
радиационные.**

Благодарим
за
внимание !!!