

**Министерство образования и науки РФ
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный
университет»**

**Химический Институт им. А.М. Бутлерова
Кафедра физической химии**

Сироткин Владимир Александрович

**Дисциплина «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Конспект лекций

**Для студентов Института фундаментальной медицины и
биологии (Специальность – 30.05.01. - Медицинская биохимия,
30.05.02. - Медицинская биофизика)**

Казань-2016

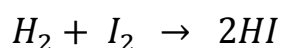
Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика - раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы протекания химических реакций.

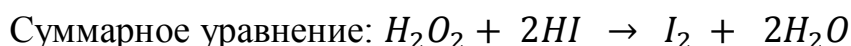
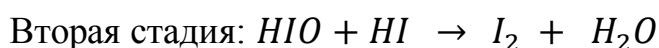
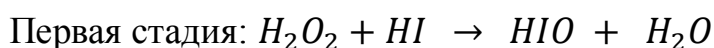
Основные задачи химической кинетики:

- 1) расчет скоростей реакций и определение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (прямая задача);
- 2) определение механизмов реакций по кинетическим кривым (обратная задача).

Химической реакцией можно считать любое изменение вещества, в ходе которого образуются или разрываются химические связи. Различают **простые и сложные** реакции. **Простые** реакции протекают в одну стадию. Их стехиометрическое уравнение правильно отражает реальный ход реакции. Известный пример – реакция образования йодоводорода:



Сложные реакции протекают в несколько стадий. Стехиометрическое уравнение не отражает реального хода процесса и является отражением суммарного результата нескольких стадий. Например, реакция между пероксидом водорода и йодоводородом протекает в две стадии:



Большинство химических реакций являются сложными. Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, называется **механизмом**

химической реакции. Каждая отдельная стадия называется **элементарным актом** реакции.

Скорость химической реакции

Скорость реакции (v) – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Если концентрацию выражать в молях на литр, а время в секундах, то размерность скорости будет **моль/(л*сек)**. Различают **среднюю и истинную скорость реакции.**

Средняя скорость реакции

Средней скоростью реакции (\bar{v}) называют отношение изменения концентрации реагирующих веществ ($C_2 - C_1$) к промежутку времени ($t_2 - t_1$), в течение которого это превращение произошло.

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{(t_2 - t_1)}$$

Истинная скорость реакции

Истинной скоростью реакции называют изменение концентрации реагирующего вещества за бесконечно малый промежуток времени.

$$v = \lim_{t_2 - t_1 \rightarrow 0} \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{dC}{dt}$$

Скорость реакции – всегда положительная величина. Знак минус перед $\frac{dC}{dt}$ означает, что концентрация исходного вещества в процессе реакции уменьшается.

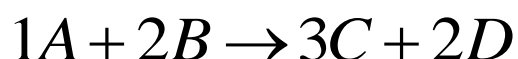
В общем случае, для реакции



скорость реакции определяется следующим образом:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

В частном случае, для реакции



Получаем

$$v = -\frac{1}{1} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_D}{dt}$$

Определение скорости реакции. Кинетическая кривая

При определении скорости реакции производят измерение концентрации реагентов в зависимости от времени. Кривая, отражающая зависимость концентрации вещества (продукта или реагента) в ходе химического превращения, называется **кинетической кривой**. Зная кинетическую кривую какого-либо компонента, можно определить скорость его накопления или расходования путем дифференцирования кинетической кривой.

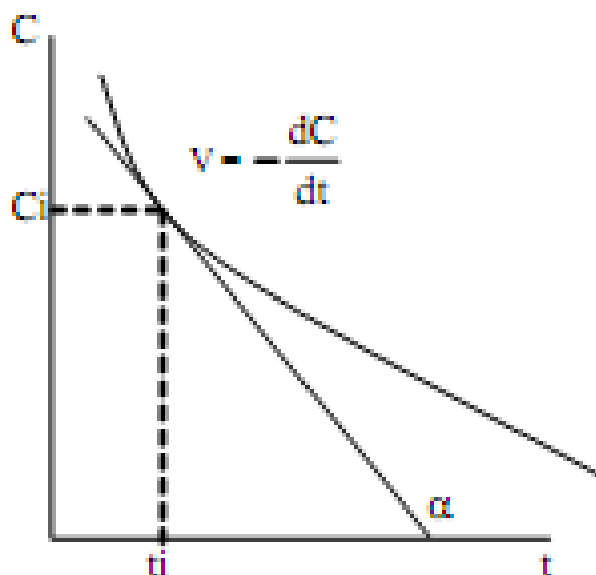


Рис. 1. Кинетическая кривая

Крутизна кинетической кривой в каждый момент времени характеризует истинную скорость реакции. Наклон касательной в точке численно равен истинной скорости:

$$v = \pm \frac{dC}{dt} = \operatorname{tg} \alpha$$

Существуют и косвенные методы определения скорости химической реакции, когда за ходом реакции следят по изменению электропроводности, показателя преломления или оптической плотности.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Что изучает химическая кинетика?
- 2) Основные задачи химической кинетики?
- 3) Дайте определение средней скорости химической реакции
- 4) Дайте определение истинной скорости химической реакции
- 5) Что такое кинетическая кривая?

Основной постулат химической кинетики

Скорость химической реакции зависит от многих факторов: концентрации, природы реагирующих веществ, давления (для газов), температуры и даже формы реакционного сосуда. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ описывается **основным постулатом химической кинетики**: скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях:

Например, для реакции $aA + bB + dD \dots \rightarrow \text{Продукты}$

имеем следующее уравнение

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC_A^a C_B^b C_D^d$$

Это уравнение называется **уравнением скорости химической реакции** или **кинетическим уравнением**. Коэффициент пропорциональности k называют **константой скорости** реакции. При концентрациях реагирующих веществ, равных 1, **скорость реакции** равна величине **константы скорости** реакции. **Константа скорости** реакции не зависит от концентрации и характеризует влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия друг с другом. **Константа скорости** реакции является мерой реакционной способности молекул.

Порядок реакции

Показатели степени a , b , d называются **порядком реакции** по данному веществу. Сумма $(a+b+d)$ – это **общий порядок реакции**. Порядок реакции – величина формальная **Порядок реакции** может быть положительным,

отрицательным, целым, дробным и нулевым. Порядок реакции определяется экспериментально. Его нельзя предсказать заранее.

Молекулярность реакции

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременно сталкивающихся, что приводит к химическому превращению.

Молекулярность характеризует простую реакцию.

Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых элементарными реакциями, протекающих параллельно или последовательно. Под элементарной реакцией обычно понимают единичный акт образования или разрыва химической связи. Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют **молекулярностью** реакции. Элементарные реакции бывают только трех типов:

- мономолекулярные ($I_2 = 2I$);
- бимолекулярные ($H_2 + I_2 = 2HI$);
- тримолекулярные $2NO + O_2 = 2NO_2$

Молекулярность более высокого порядка не встречается, поскольку одновременное столкновение четырех частиц практически невозможно.

Для простых реакций порядок равен **молекулярности**, а **порядки** по веществам равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Для сложных реакций эти понятия не совпадают.

Классификация химических реакций по порядку

Общий порядок реакции (n) равен сумме степеней концентраций реагирующих веществ в кинетическом уравнении

$$n = a + b + d + \dots -$$

Реакции нулевого порядка

Выражение для реакции нулевого порядка выглядит следующим образом:

$$n=0 \quad v = -\frac{dC_A}{dt} = k$$

где C_A - концентрация исходного вещества, а k - константа скорости.

Разделим переменные и проинтегрируем данное выражение:

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} C_A = \int_0^t k dt$$

$$C_A^0 - C_A = kt$$

Где C_A^0 – начальная концентрация исходного вещества А, C_A - концентрация вещества А к моменту времени t .

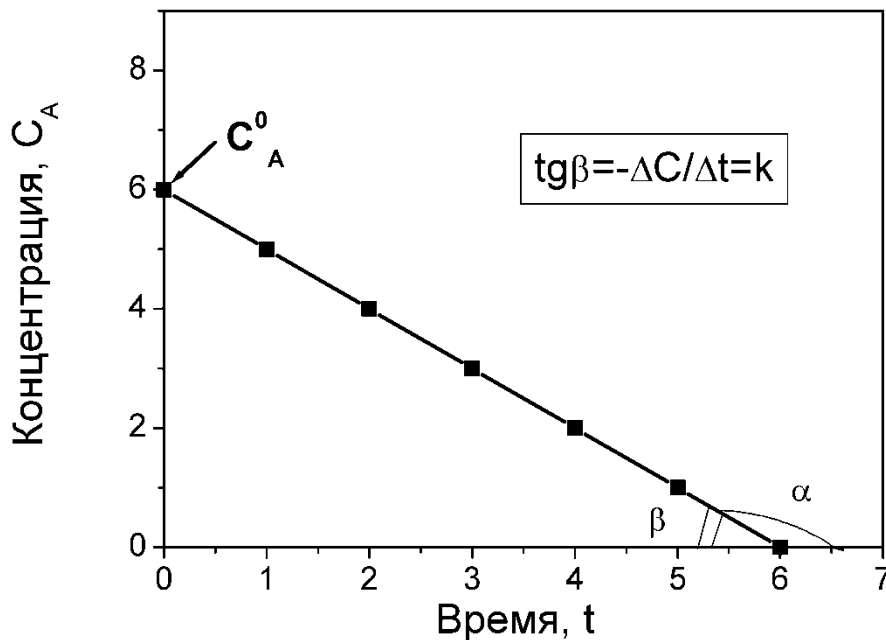


Рис. 2. Зависимость концентрации реагента от времени для реакции нулевого порядка

Реакции **нулевого порядка** представляют собой обычно гетерогенные (идущие на поверхности раздела фаз) процессы. В этом случае скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения. Примеры реакций нулевого порядка: разложение на платиновой проволоке оксида азота (I) ($2N_2O = 2N_2 + O_2$) или аммиака ($2NH_3 = N_2 + 3H_2$).

Реакции первого порядка

Выражение для реакции **первого** порядка выглядит следующим образом:

$$n=1 \quad v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

где C_A - концентрация исходного вещества, а k - константа скорости.

Разделим переменные и проинтегрируем данное выражение:

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k dt$$

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A} = kt$$

Где C_A^0 – начальная концентрация исходного вещества А, C_A - концентрация вещества А к моменту времени t .

В этом случае зависимость $\ln C_A$ от времени имеет прямолинейный характер (Рис. 3).

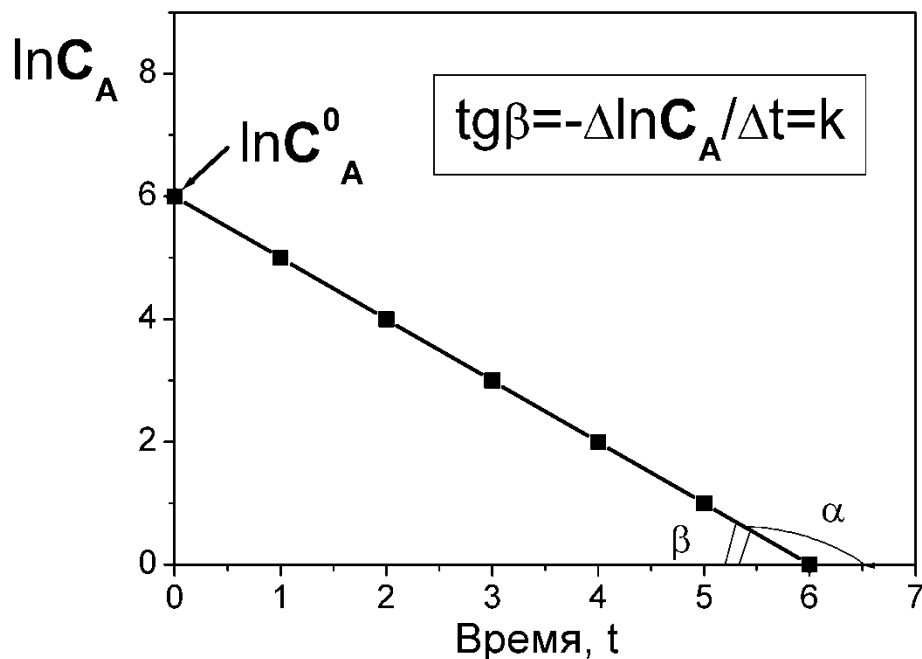
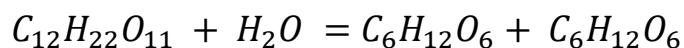


Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации $\ln C_A$ от времени для реакции первого порядка.

Примеры реакций первого порядка:

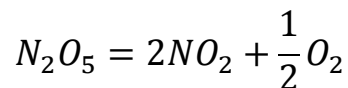
- инверсия тростникового сахара



- мутаротация глюкозы,

- радиоактивный распад,

- разложение оксида азота (V) в газовой фазе



Реакции второго порядка

Кинетическое уравнение для реакции второго порядка ($n=2$) можно записать двумя способами:

(1) Если реагируют две одинаковые частицы:



$$v = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

где C_A - концентрация исходного вещества, а k - константа скорости.

Для реакции (1) интегральное уравнение запишется следующим образом:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = 2kt$$

(2) Если реагируют две разные частицы А и В:



Для реакции (2) при равных концентрациях $C_A^0 = C_B^0$:

$$v = -\frac{1}{1} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B$$

Для реакции (2) интегральное уравнение запишется следующим образом:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = kt$$

В случае реакции второго порядка зависимость $1/C$ от времени имеет прямолинейный характер (Рис. 4).

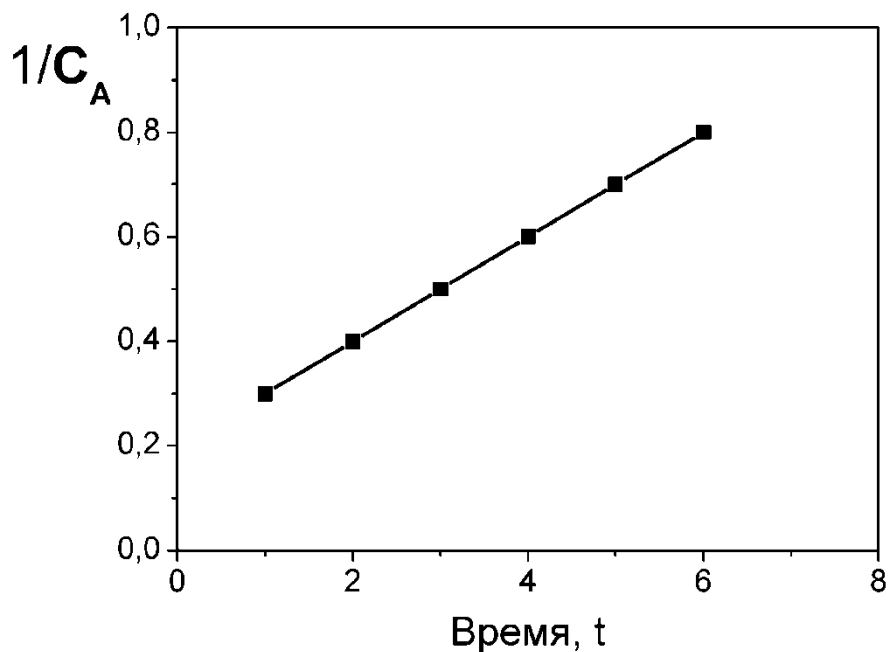
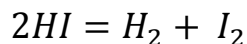


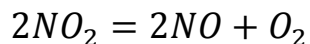
Рис. 4. Зависимость обратной концентрации $1/C_A$ от времени для реакции второго порядка

Примеры реакций второго порядка:

- газофазное разложение иодоводорода



- разложение оксида азота



Сравнивать между собой реакции разного порядка можно по скорости, так как скорости имеют одинаковую размерность. Сравнение констант скорости разного порядка не имеет смысла, так как они имеют разные размерности. Можно сравнивать между собой константы скорости одного и того же порядка.

Период полураспада

Период полураспада (период полупревращения) – это время, за которое прореагирует половина исходного вещества ($\tau_{1/2}$).

Для реакции **нулевого порядка** период полураспада:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$

Т.е. $\tau_{1/2}$ пропорционален начальной концентрации C_0 .

Для реакции **первого порядка** период полураспада:

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

Таким образом, $\tau_{1/2}$ в случае реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества, а константа скорости обратно пропорциональна периоду полураспада.

Для реакции **второго порядка** период полураспада ($\tau_{1/2}$):

(1) Если реагируют две одинаковые частицы:



$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2kC_A^0}$$

(2) Если реагируют две разные частицы А и В при равных концентрациях $C_A^0 = C_B^0$:



$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_A^0} \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{kC_B^0}$$

Таким образом, $\tau_{1/2}$ в случае реакции второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации.

Чем больше значение $\tau_{1/2}$, тем больше вещества находится в организме. Это имеет большое значение для токсикологии и фармакологии.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Дайте определение основному постулату химической кинетики
- 2) Дайте определение константы скорости химической реакции
- 3) Что такое молекулярность реакции?
- 4) Что такое общий порядок химической реакции?
- 5) Какую величину может иметь молекулярность реакции?
- 6) Какую величину может иметь порядок реакции?
- 7) Дайте определение понятию период полураспада.
- 8) Чему равен период полураспада для реакции первого порядка?
- 9) Напишите уравнение реакции нулевого порядка в дифференциальной форме
- 10) Напишите уравнение реакции первого порядка в линейной форме

Влияние температуры на скорость химической реакции

Правило Вант-Гоффа:

В 1884 г. **Вант-Гофф** установил, что скорость почти всех химических реакций возрастает с повышением температуры в 2-4 раза на каждые 10 градусов. Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Где v_2 и v_1 - скорости реакций при температурах T_2 и T_1 , γ - это температурный коэффициент реакции. Для большинства реакций он лежит в

пределах от 2 до 4. Коэффициент γ показывает, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на каждые десять градусов.

Теория активных столкновений

Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры дает теория активных столкновений **С. Аррениуса**, предложенная в 1889 г. В основе этой теории лежит представление, что для протекания реакции необходимо соударение между молекулами исходных веществ. Но не каждое соударение молекул приводит к химическому превращению: к нему приводит лишь активное соударение.

Активные соударения – это соударения, которые происходят между молекулами А и В с большим запасом энергии (Рис. 5). Тот минимальный запас энергии, которым должны обладать исходных веществ, чтобы их соударение было активным, называется **энергетическим барьером реакции**.

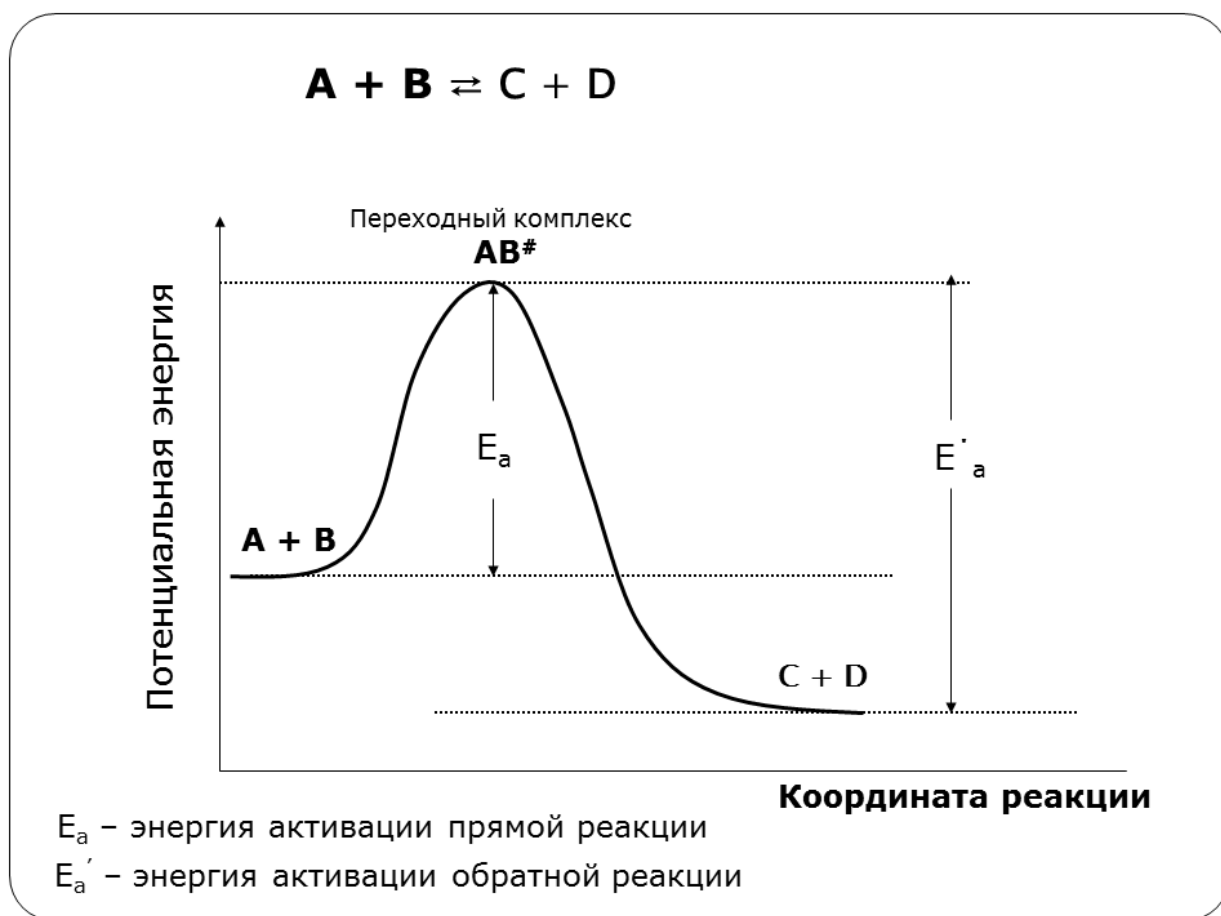


Рис. 5. Энергетическая диаграмма реакции $A + B = C + D$

E_a – энергия активации. Ее можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию: если энергия сталкивающихся частиц меньше E_a , то при столкновении реакция не произойдет, если энергия превышает величину E_a , реакция протекает успешно.

Уравнение Аррениуса (экспоненциальная форма):

Константа скорости реакции связана с энергией активации (E_a) экспоненциальной зависимостью:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Где A – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль*К), T – абсолютная температура (К).

Предэкспоненциальный множитель A характеризует общее число соударений, а также учитывает число соударений с благоприятной ориентацией, зависит от типа реакции.

Экспоненциальный множитель ($\exp(-\frac{E_a}{RT})$) характеризует долю активных соударений от общего числа соударений.

Уравнение Аррениуса (линейная форма):

Количественно предэкспоненциальный множитель и энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого уравнение Аррениуса записывают в логарифмической (линейной) форме:

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

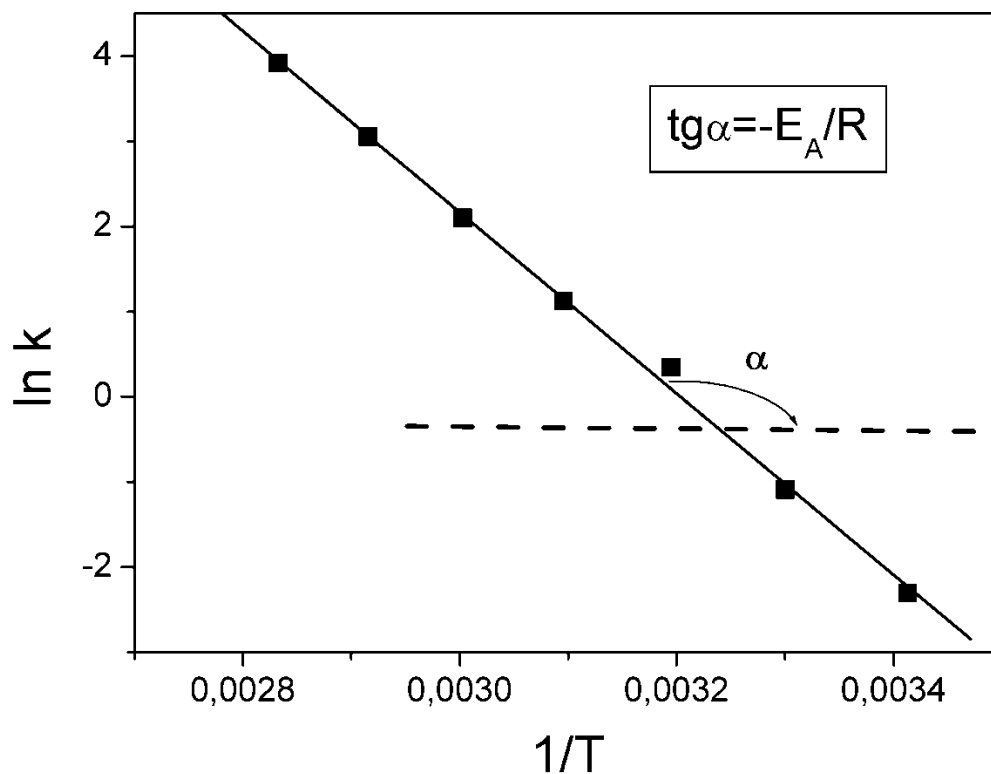


Рис. 6. Зависимость $\ln k$ от обратной температуры $1/T$.

Аналитическое определение энергии активации

Энергию активации можно также вычислить аналитическим путем, если известны значения константы скорости при двух температурах:

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Контрольные вопросы по теме

- 1) Дайте определение правилу Вант-Гоффа
- 2) Дайте определение уравнению Аррениуса
- 3) Дайте определение энергии активации
- 4) Что такое предэкспоненциальный множитель?
- 5) Напишите уравнение Аррениуса в линейной форме

Катализ. Гомогенный, гетерогенный и ферментативный катализ.

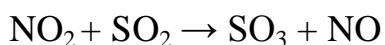
Катализ — изменение скорости реакции под действием особых веществ, которые участвуют в реакции, но в результате ее не расходуются. Эти вещества называются **катализаторами**.

- **Катализатор** не влияет на константу химического равновесия. Он только ускоряет достижение химического равновесия.

- **Катализатор** одинаково влияет на константу скорости прямой реакции и на константу скорости обратной реакции.

- **Катализатор** ведет реакцию по пути с меньшей энергией активации E_A . Другими словами, катализатор увеличивает скорость реакции, т. к. уменьшается E_A .

Различают **гомогенный** и **гетерогенный** катализ. Катализаторы, которые находятся в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты, называются **гомогенными**. Механизм гомогенного катализа можно объяснить на основе теории промежуточных соединений. Согласно этой теории, катализатор образует с реагентами промежуточные соединения, которые уменьшают энергию активации реакции. Например, реакция $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ в присутствии оксида азота (II) может происходить по схеме:



Как видно из схемы, в суммарное уравнение реакции катализатор NO не входит, т. е. в результате реакции он не изменяется.

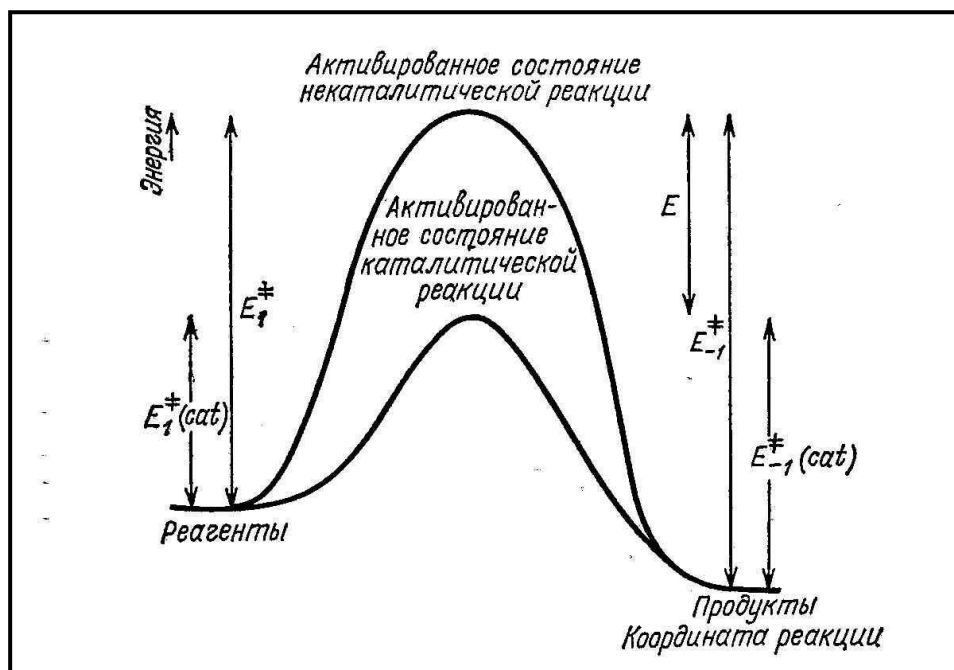


Рис. 7. Схематическое изображение влияние катализатора на энергию активации прямой и обратной реакции.

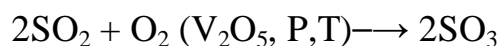
В случае **гетерогенного** катализа катализатор и реагенты находятся в разных фазах и имеют границу раздела. На поверхности твердого катализатора (т.е. на поверхности раздела фаз) реагируют газообразные или жидкие вещества.

Механизм каталитических гетерогенных реакций очень сложен и зависит от природы реакции. Вначале на активных центрах поверхности гетерогенного катализатора происходит процесс хемосорбции молекул исходных веществ, в результате чего происходит:

(а) локальное увеличение концентрации молекул исходных веществ на активных центрах;

(б) ослабление 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.

К **каталитическим гетерогенным** реакциям относятся известные реакции получения аммиака и оксида серы (IV).



Ферментативный катализ

Ферменты – это биологические катализаторы белковой природы. Они имеют в своем составе один или несколько активных центров, где происходят каталитические превращения.

Особенности действия ферментов.

1. *Высокая каталитическая активность.*

Ферменты понижают E_A химических реакций.

Катализатор Fe^{2+} : $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; $E_A = 42$ кДж/моль.

Фермента каталаза: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; $E_A = 7$ кДж/моль.

Гидролиз мочевины:

Кислотный катализ: $E_A = 103$ кДж/моль;

Ферментативный катализ (фермент уреазы): $E_A = 28$ кДж/моль.

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

3. *Мягкие условия действия ферментов.* Ферменты функционируют при температурах порядка 0–40 °С и невысоком давлении.

КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ

При изучении кинетики ферментативных процессов обычно измеряют начальные скорости реакций. Это достигается путем варьирования только концентрации субстрата, тогда как все остальные условия опыта поддерживаются постоянными (Рис. 8). Преимущество такого подхода состоит в том, что при этом не возникают осложнения, связанные с подавлением активности фермента продуктами реакции.

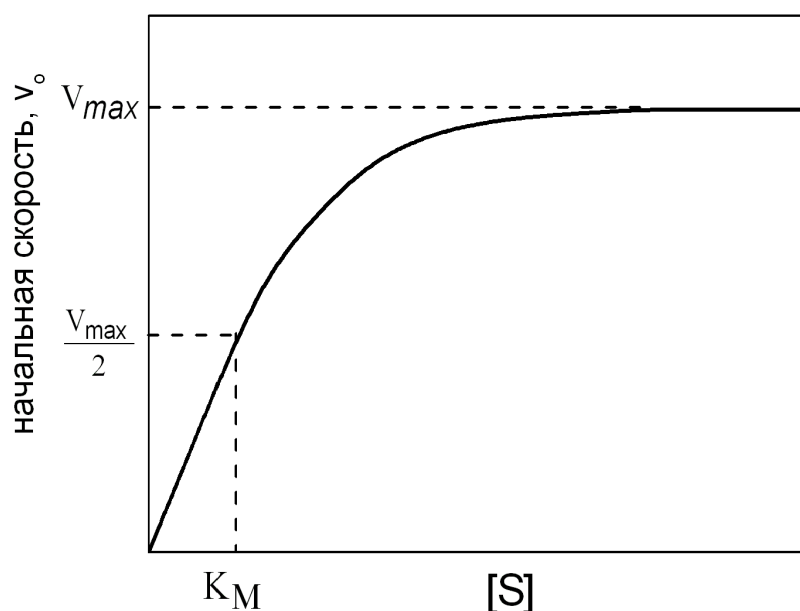


Рис. 8. График зависимости начальной скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

В 1913 году Михаэлисом и Ментен была предложена теория, объясняющая зависимость начальной скорости от концентрации субстрата. Они предложили следующую схему процесса



где E и S – фермент и субстрат; ES – фермент-субстратный комплекс; P – продукт реакции; k_1, k_{-1}, k_2 - константы скорости стадий ферментативной реакции. Начальная скорость образования продукта, v_o , дается уравнением

$$v_o = \frac{d[P]}{dt} = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad (1)$$

V_{max} – это максимальная скорость. Она представляет собой максимально достижимую скорость. В данном случае весь фермент переходит в состав фермент-субстратного комплекса ES, концентрация которого достигает предельного значения $[E]_o$. Поэтому максимальная скорость равна произведению $k_2[E]_o$:

K_M – это константа Михаэлиса, определяемая следующим образом:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (2)$$

K_M является мерой прочности комплекса ES: большим значениям K_M соответствует слабое связывание субстрата ферментом, малым значениям K_M – сильное связывание.

Выделяют два предельных случая уравнения Михаэлиса-Ментен. При низкой концентрации субстрата $K_M \gg [S]$ и скорость описывается уравнением первого порядка относительно $[S]$:

$$v_o \approx \frac{V_{max}}{K_M} [S] \quad (3)$$

При высокой концентрации субстрата $K_M \ll [S]$ и скорость имеет нулевой порядок относительно $[S]$. Как видно из Рис. 9, скорость реакции в данном случае линейно зависит от концентрации биокатализатора.

$$v_o \approx V_{\max} = k_2[E]_o \quad (4)$$

Из Рис. 8 можно также получить K_M , поскольку при $v_o = \frac{V_{\max}}{2}$ уравнение Михаэлиса-Ментен дает

$$\frac{V_{\max}}{2} = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad (5)$$

или

$$K_M = [S].$$

На практике график зависимости v_o от $[S]$ (Рис. 8) не очень удобен для определения V_{\max} , так как трудно находить значение V_{\max} при очень высокой концентрации субстрата. Более точные результаты получают из графиков зависимости $1/v_o$ от $1/[S]$ (в координатах Лайнуивера-Берка). Из урав. 1 получим

$$\frac{1}{v_o} = \frac{K_M}{V_{\max}[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (6)$$

Как видно из Рис. 10, из тангенса угла наклона прямой и точки ее пересечения с осью абсцисс можно определить K_M и V_{\max} .



Рис. 9. График зависимости начальной скорости ферментативной реакции от концентрации фермента.

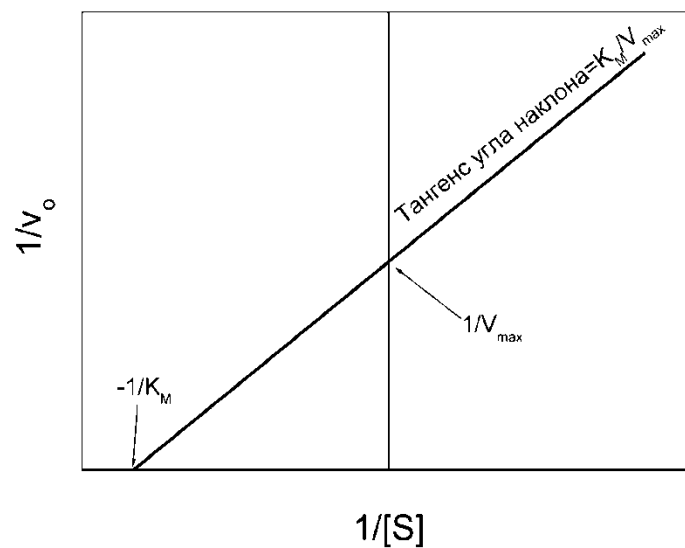


Рис. 10. Линеаризация уравнения Михаэлиса-Ментен в координатах Лайнуивера-Берка.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Определение катализа
- 2) Определение катализатора
- 3) Каково влияние катализатора на кинетику реакции?

- 4) Каково влияние катализатора на термодинамику реакции?
- 5) Понятие ферментативного катализа
- 6) Напишите уравнение Михаэлиса-Ментен
- 7) Дайте определение константе Михаэлиса?
- 8) Дайте определение максимальной скорости
- 9) Напишите уравнение Лайнуивера-Берка
- 10) Чему равен угловой коэффициент уравнение Лайнуивера-Берка?

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

2. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312