

# 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.**

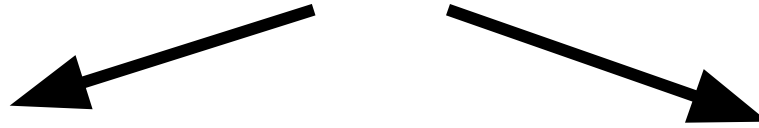
# План

**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



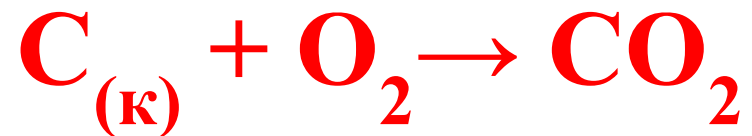
*Гомогенные*

**протекают в  
одной фазе:**



*Гетерогенные*

**протекают на  
границе  
раздела фаз:**



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

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

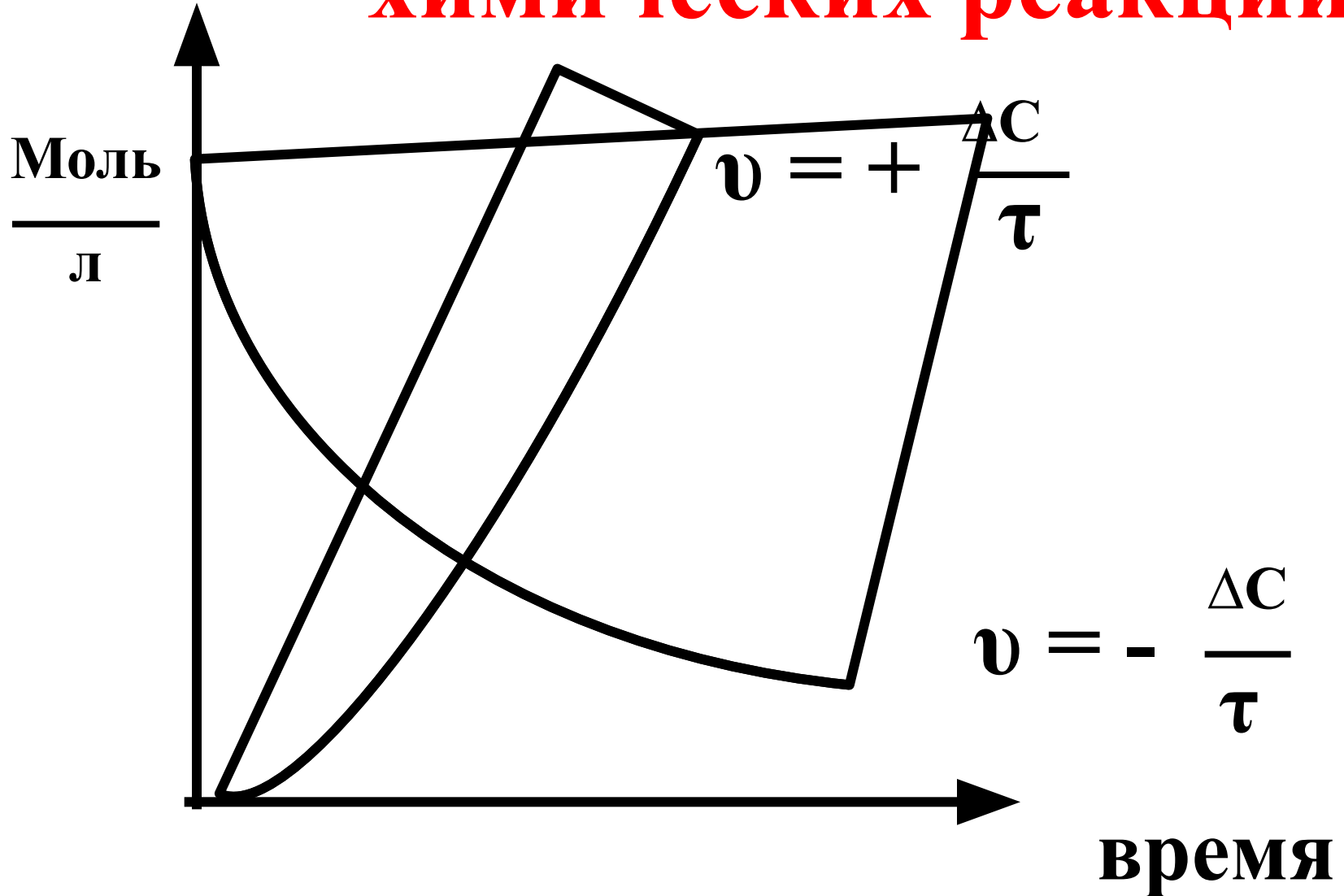
**$[A]_0$  и  $[A]$  – исходная и  
конечная концентрация  
вещества, моль/л**

**$\tau$  - 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,  $m^2$

**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),**

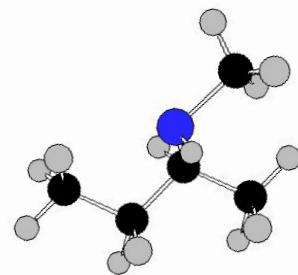
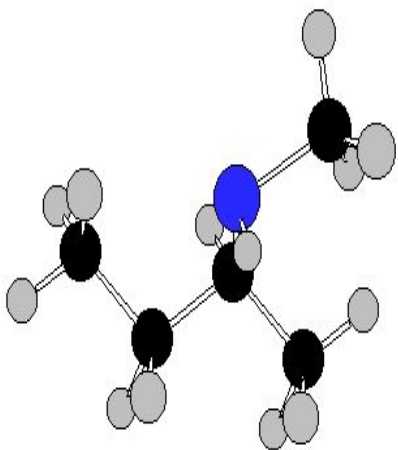
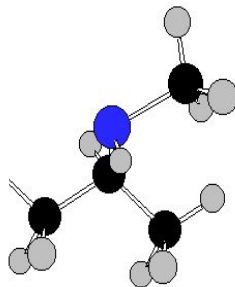
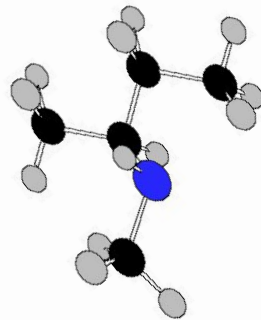
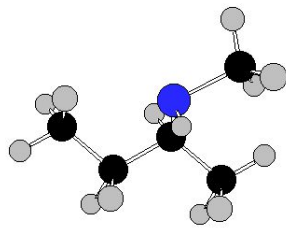
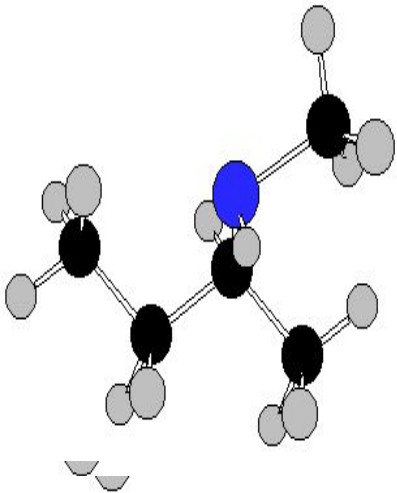
**г) площадь поверхности  
реагирующих веществ  
(для гетерогенных  
реакций),**

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

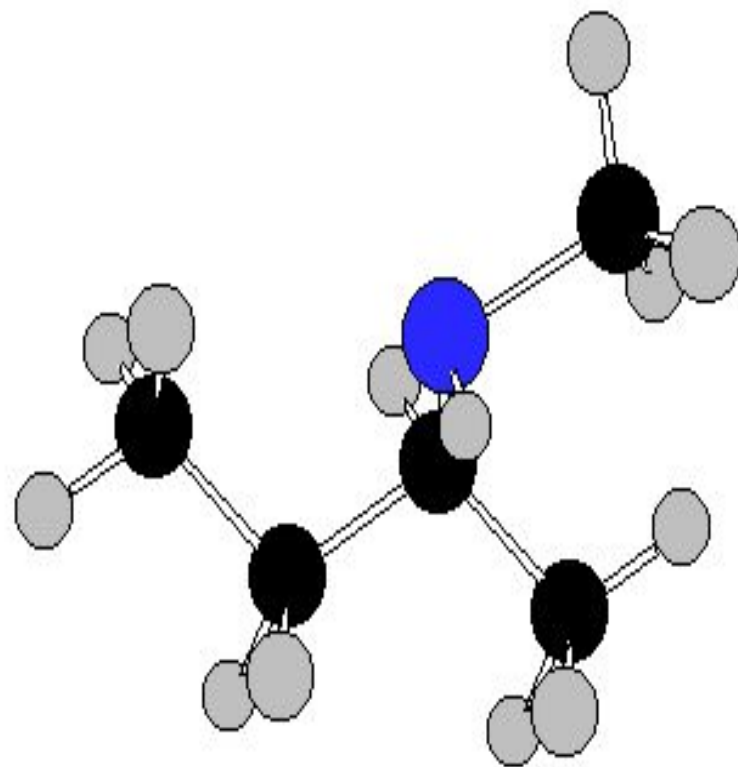
**Чтобы произошла  
химическая реакция,  
необходимо взаимодействие  
между молекулами  
реагирующих веществ.**

**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:**

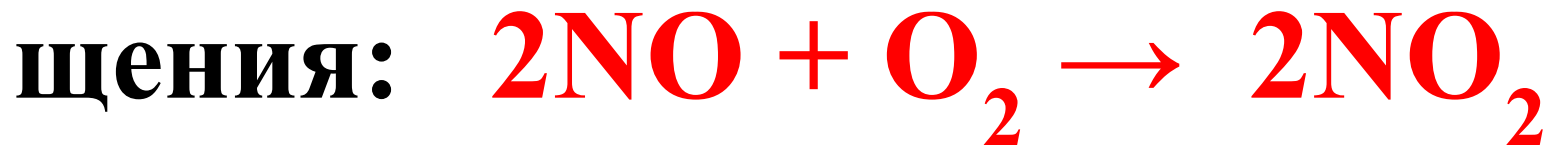
**а) мономолекулярные превра-**



**б) бимолекулярные превраще-**



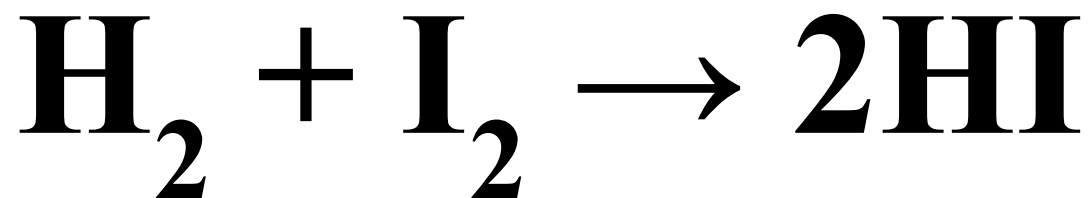
**в) тримолекулярные превра-**



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



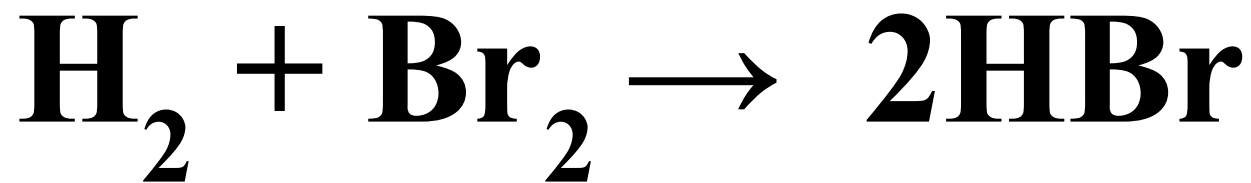
**Химическая реакция  
является простой, если  
представляет собой  
многократное чередование  
одной элементарной  
стадии:**



**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.**

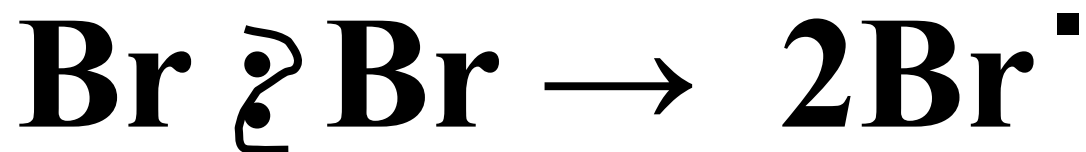


**Механизм:**

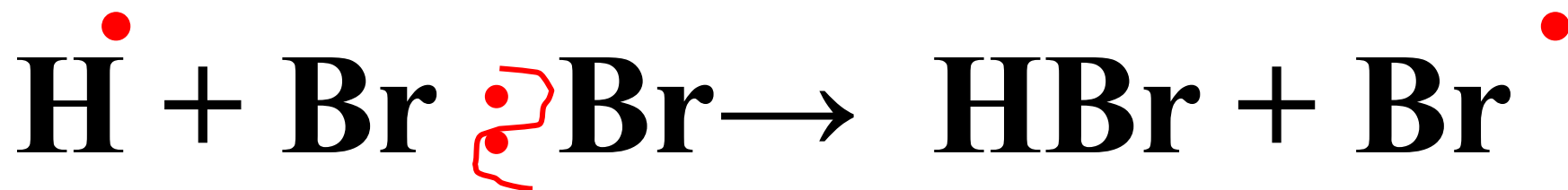
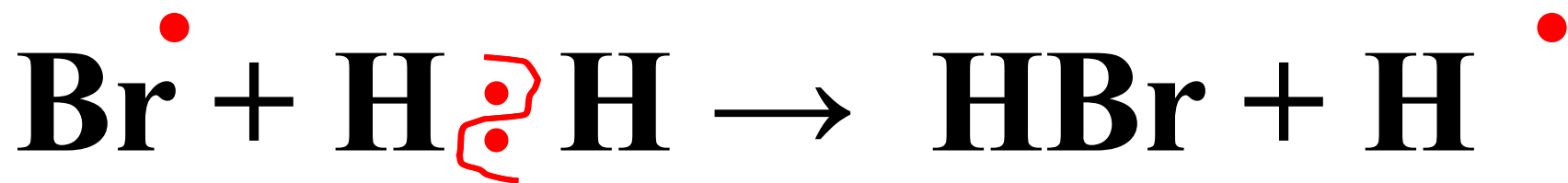
**1) стадия**

**инициирования**

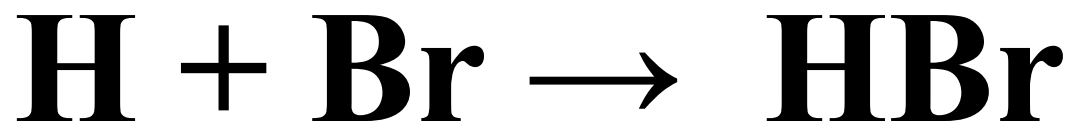
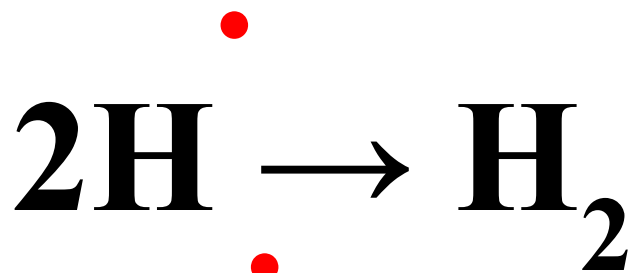
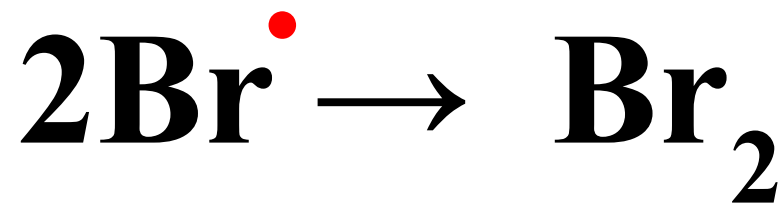
**(мономолекулярная)**



**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;

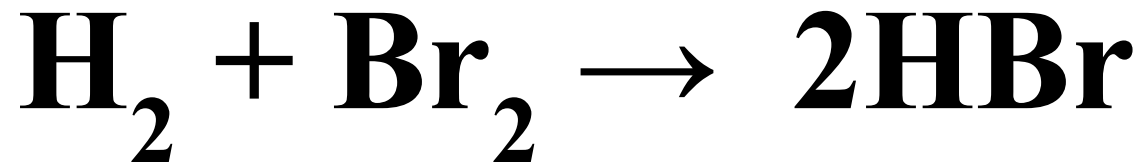
**x, y** и **z** – порядок реакции по веществам.

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**

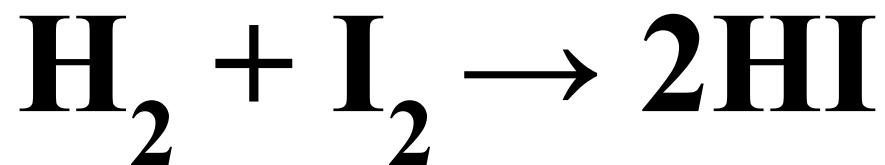


**кинетическое уравнение**

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



**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:  $A \rightarrow P$**

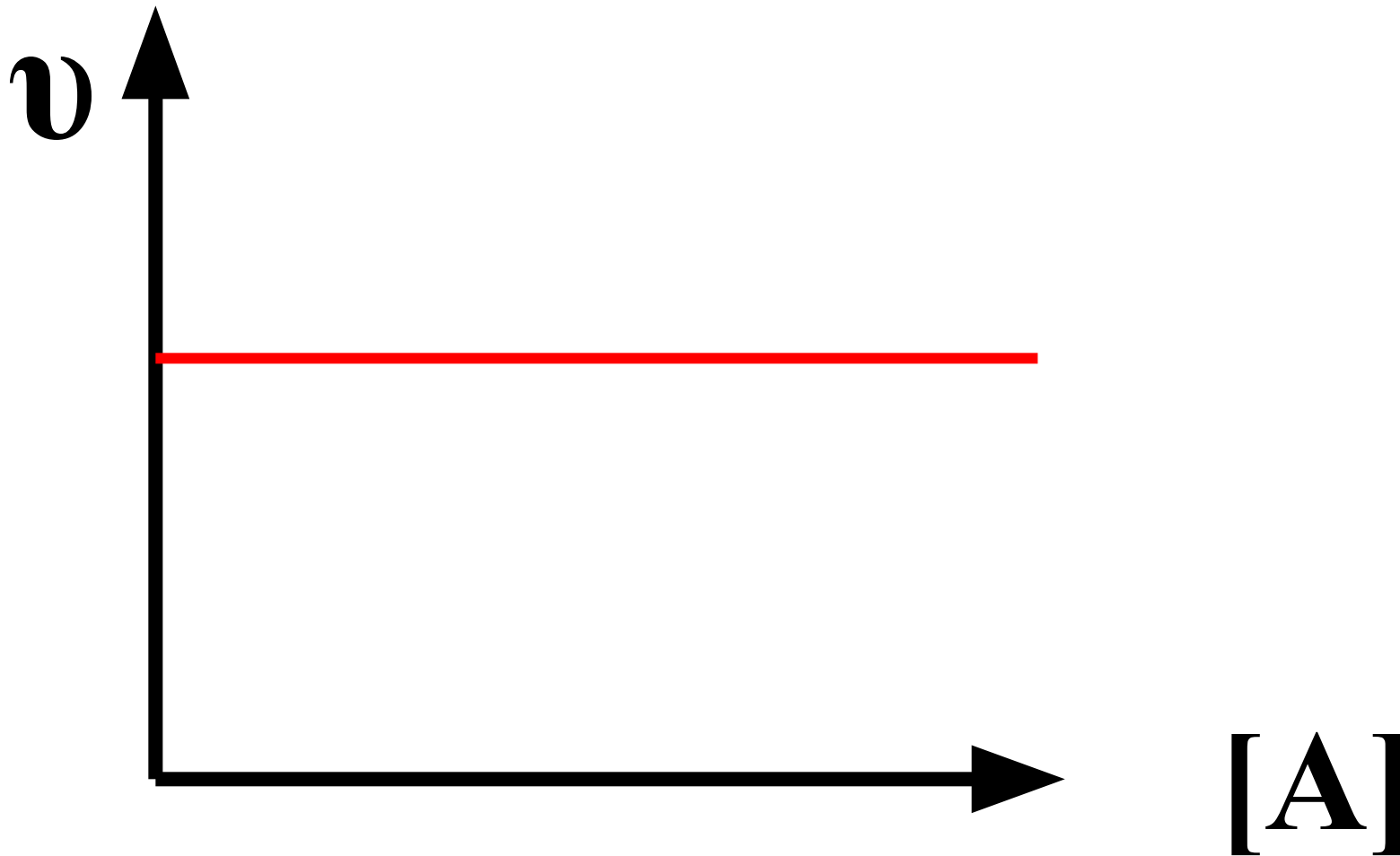
**Кинетическое  
уравнение:**

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

**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:  $A \rightarrow P$**

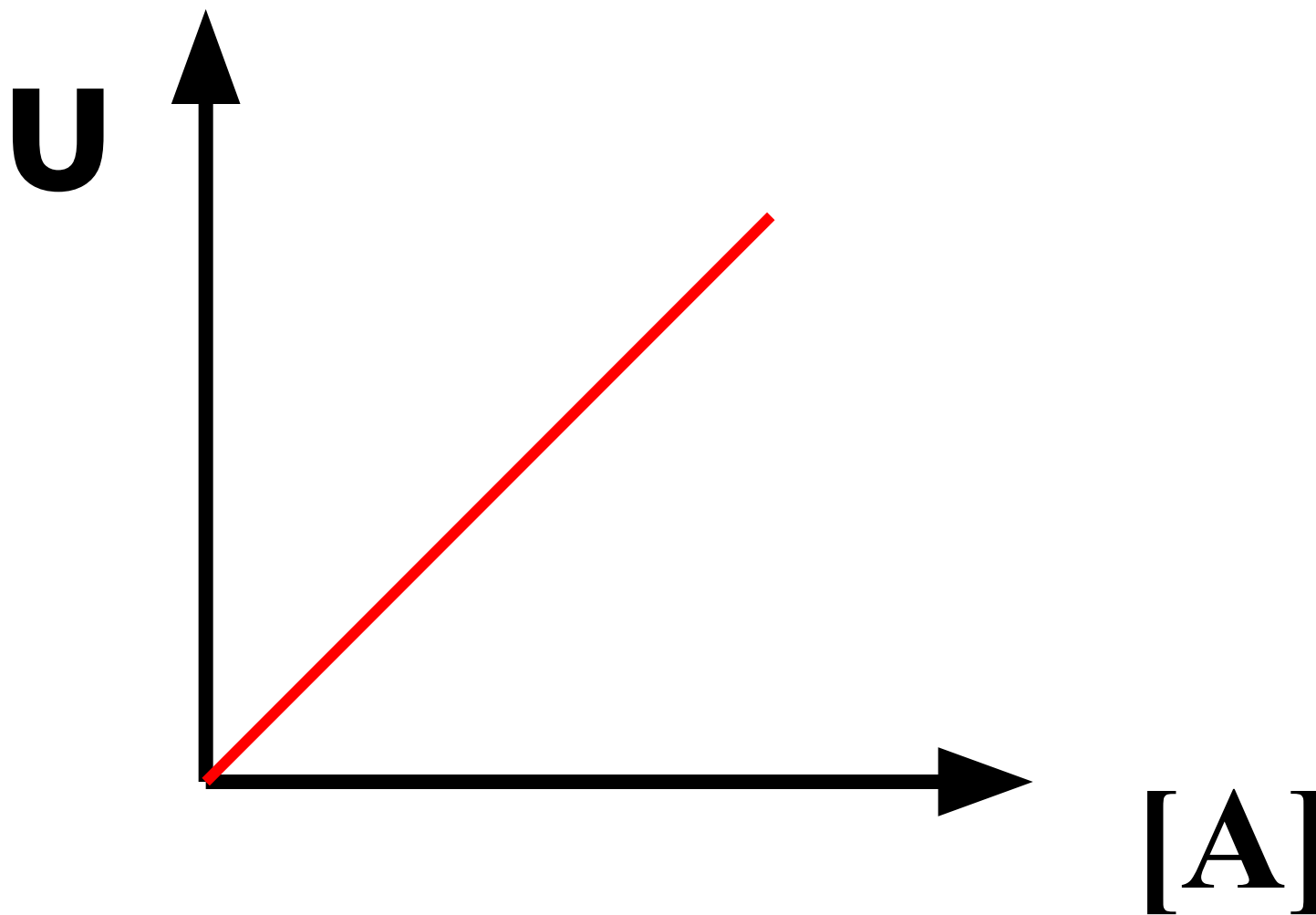
**Кинетическое  
уравнение:**

$$v = k [A]$$

**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 дней

$Sr^{90}$  = 27 лет

$Cs^{137}$  = 26,6 года

# Реакции второго порядка ( $n=2$ )

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

**Условные уравнения:**



**Кинетические уравнения:**

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

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

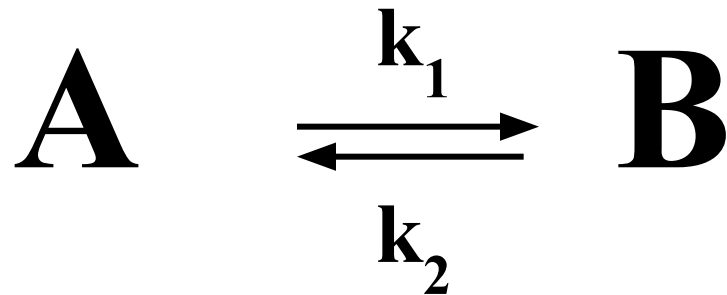
# Константа скорости:

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

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

# *Кинетика сложных реакций*

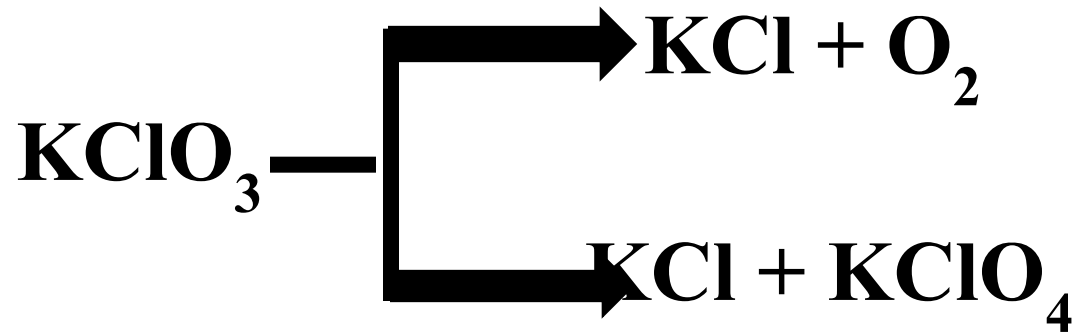
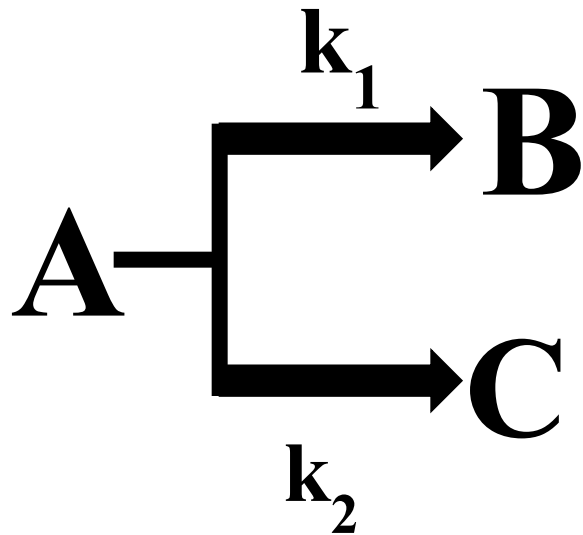
## 1) обратимые реакции



**Кинетическое уравнение:**

$$U = k_1[A] - k_2[B]$$

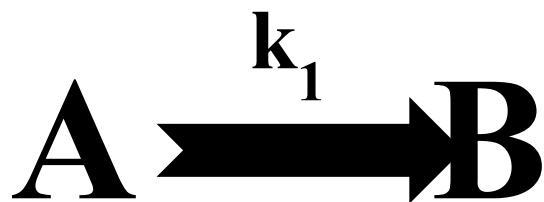
## 2) Параллельные реакции



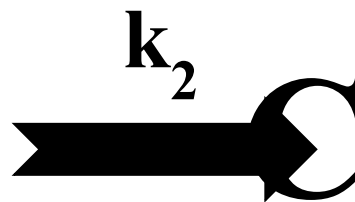
Кинетическое уравнение:

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

### 3) Последовательные реакции



быстрая



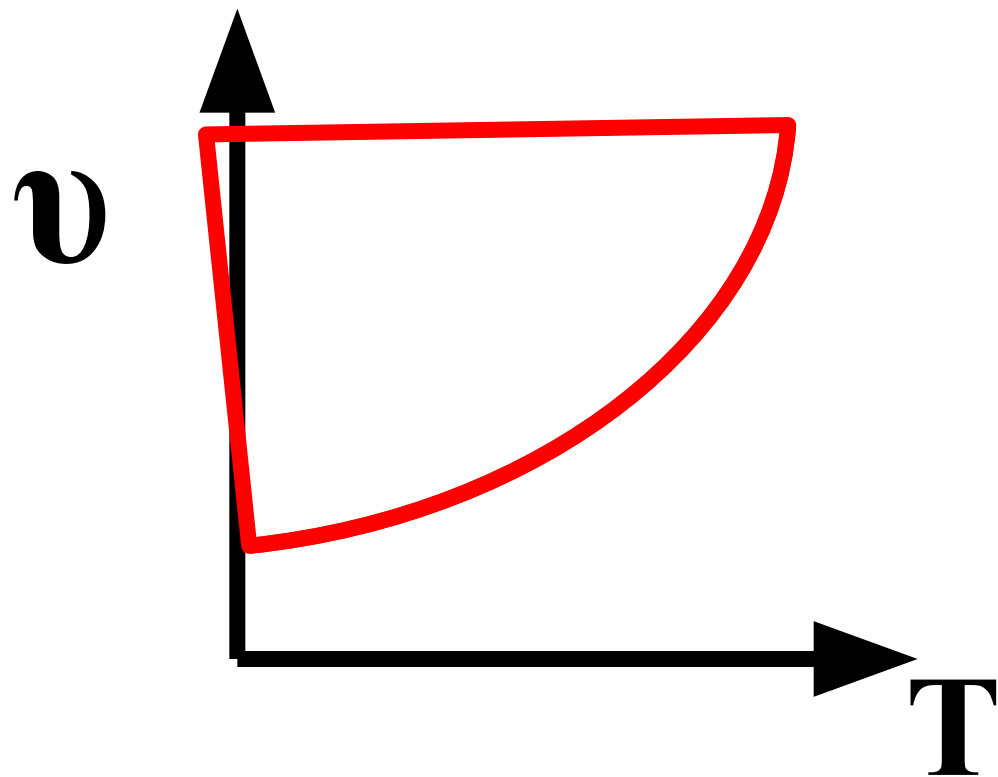
медленная

(лимитирующая)

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

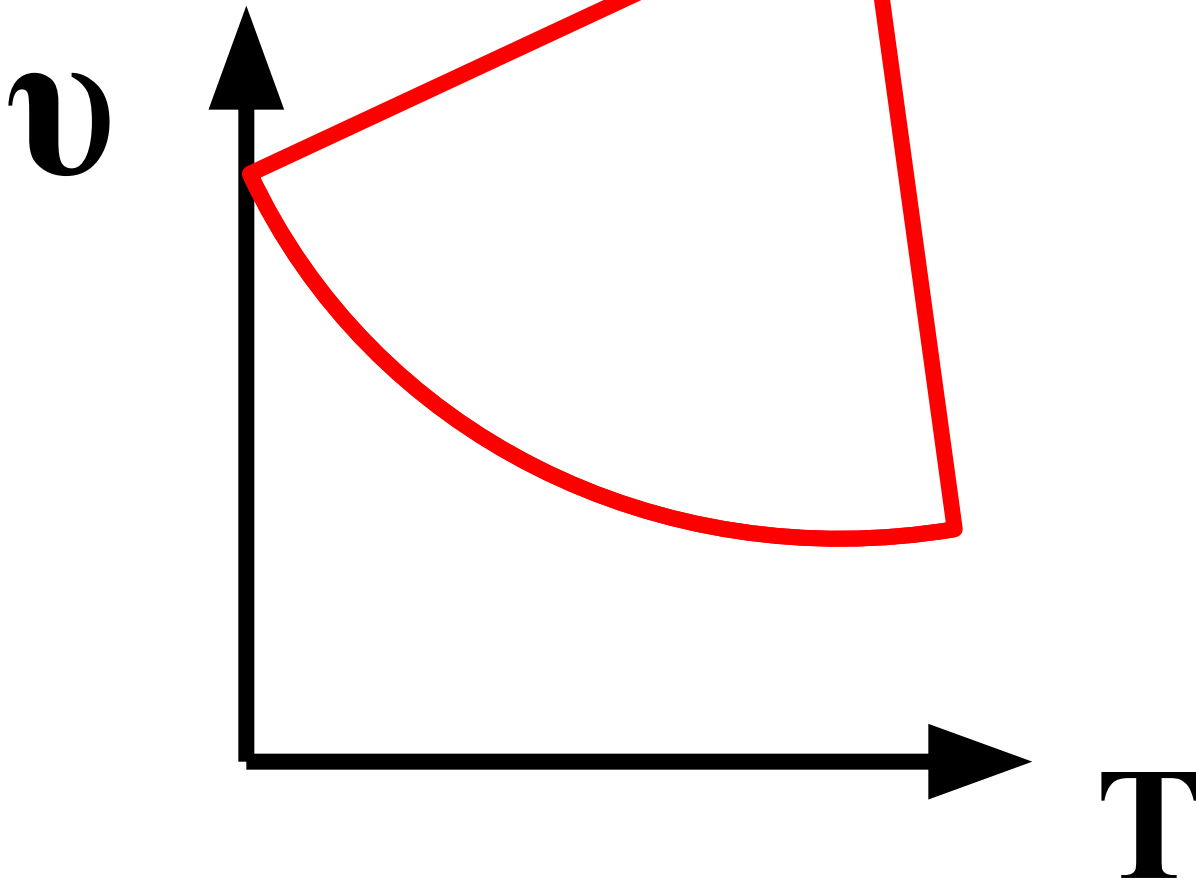


**9.3** На рисунках представлена зависимость скорости химических реакций разных типов от температуры.

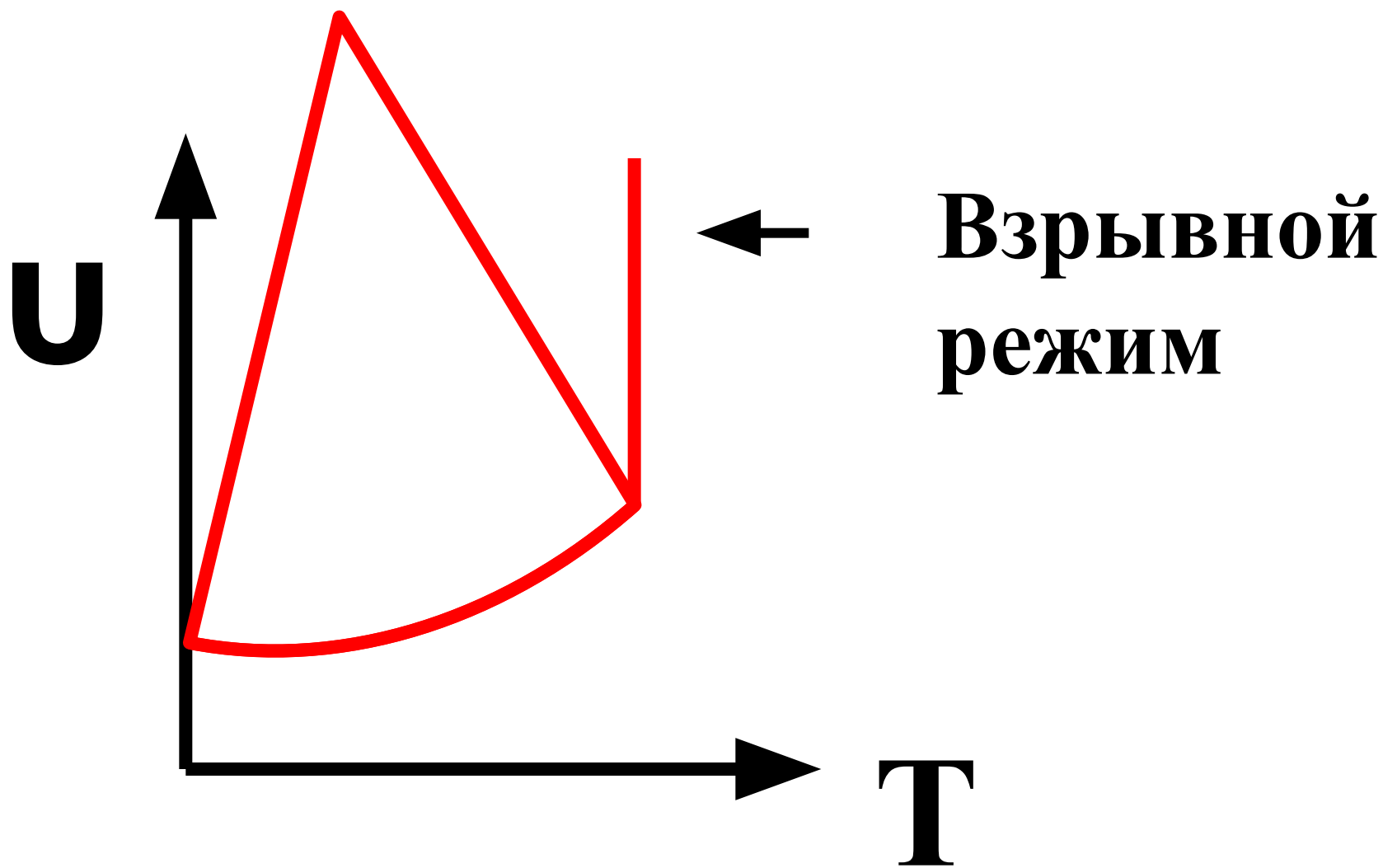


**Большинство  
реакций**

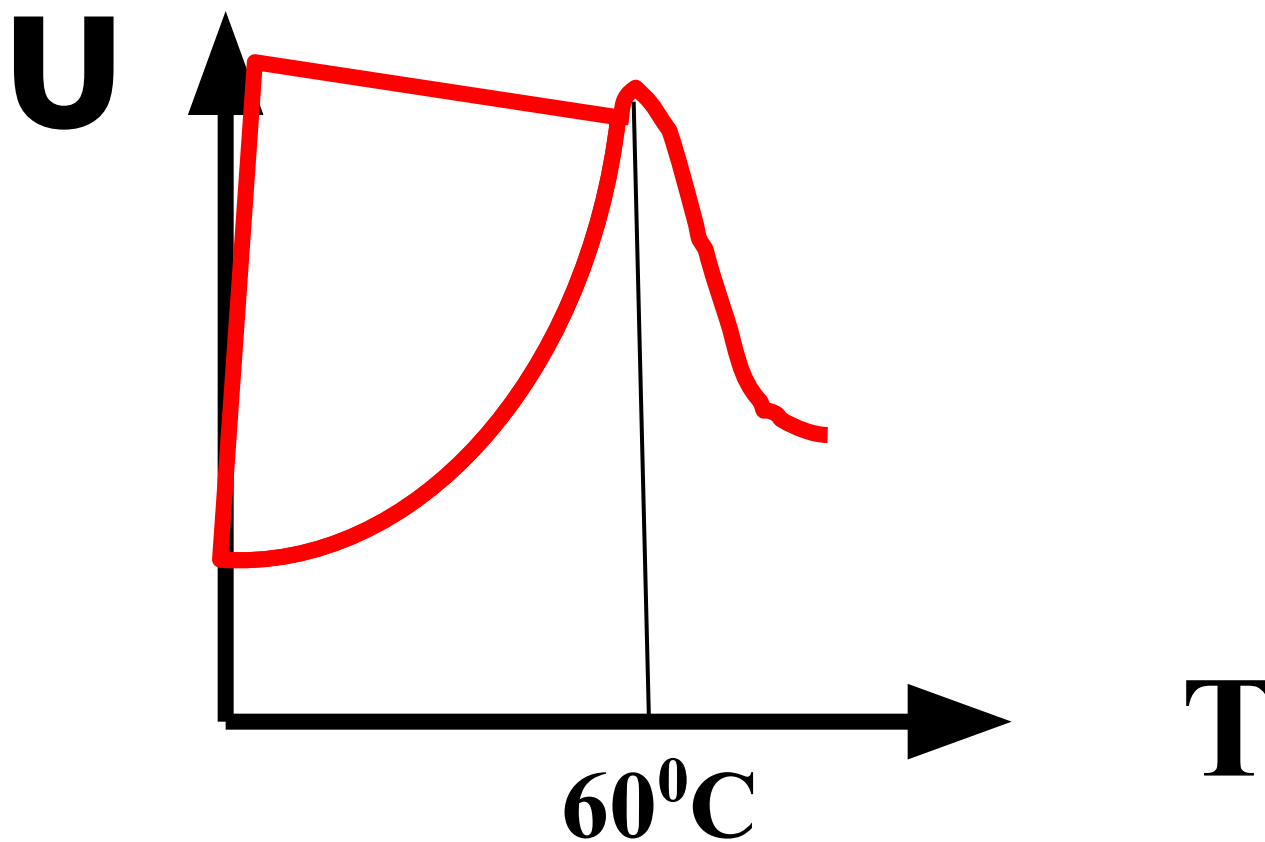
# Тримолекулярные реакции



# Радикальные реакции



# Ферментативные реакции



**Для большинства  
химических реакций  
выполняется правило**

**Вант-Гоффа: при  
повышении температуры  
на каждые  $10^{\circ}$  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,

$\gamma$ - температурный коэффициент реакции

$$2 < \gamma < 4$$

**Для биохимических реакций**

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

**поэтому при повышении температуры больного до 39,5<sup>0</sup>С 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.**

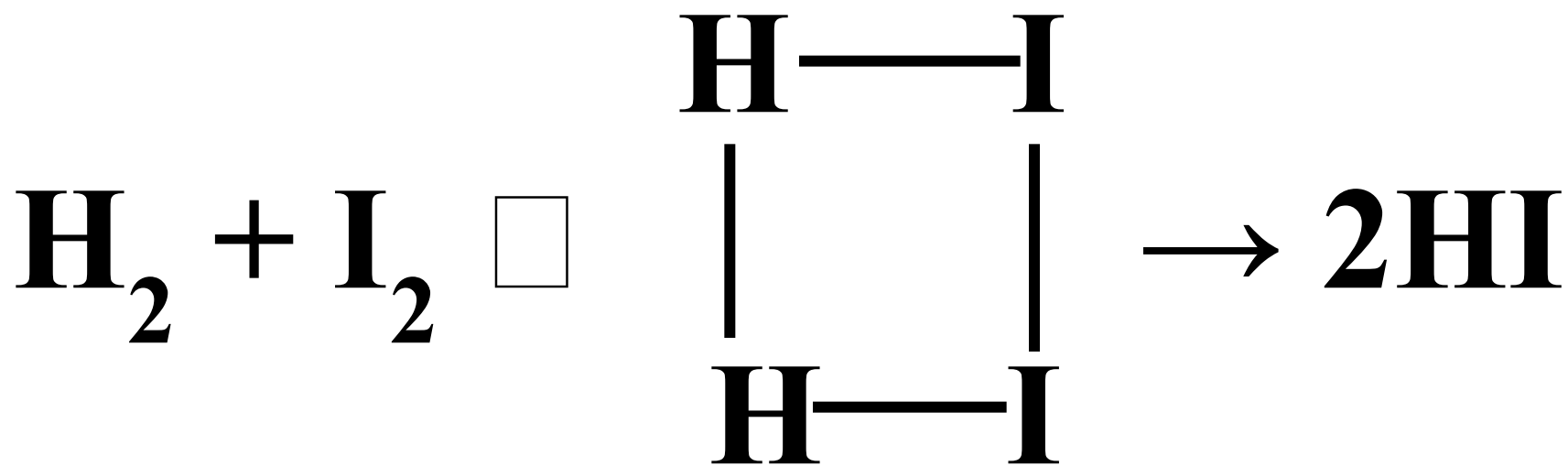
# **АКТИВНЫЙ КОМПЛЕКС**

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

# Схема химической реакции :

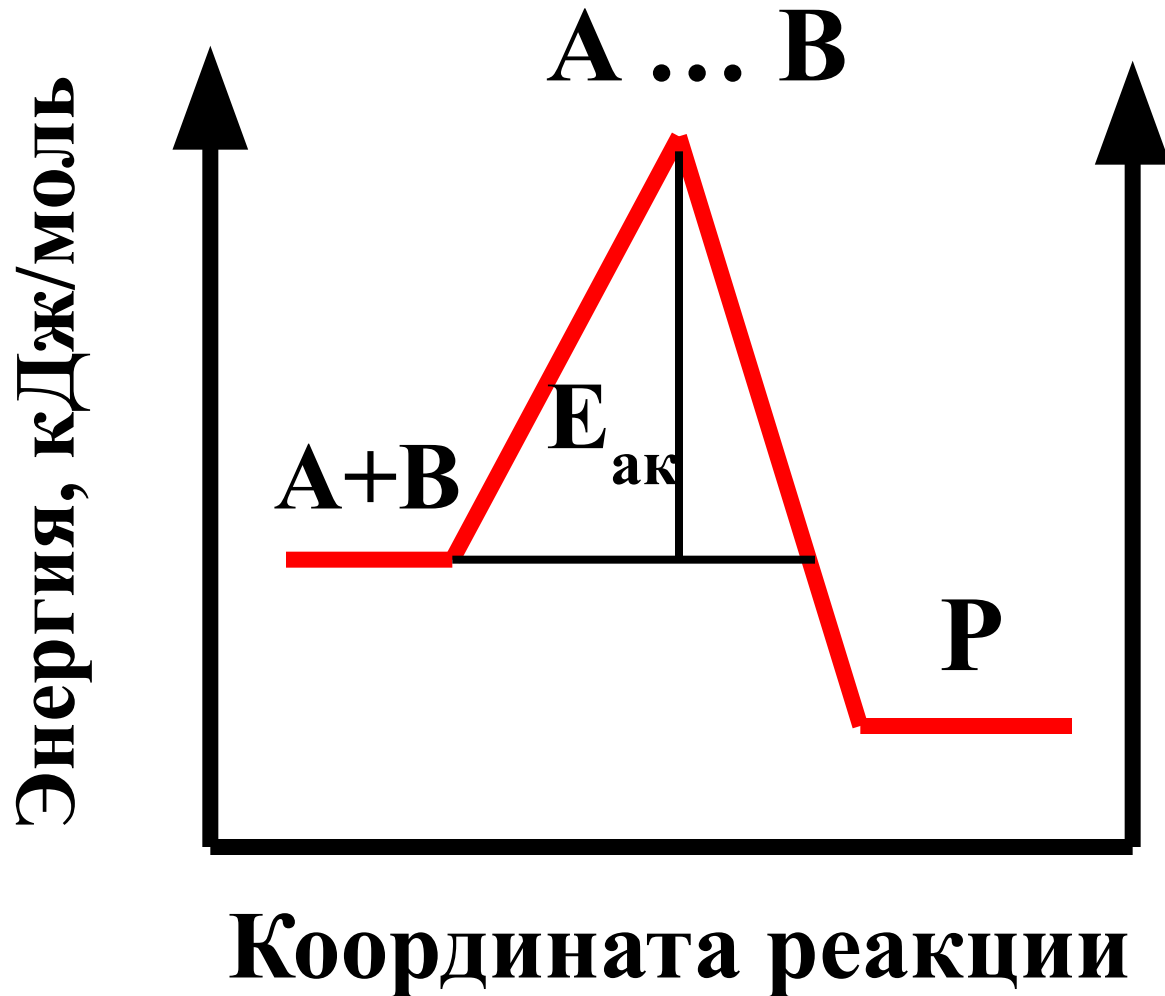


**A...B - АКТИВНЫЙ  
КОМПЛЕКС**

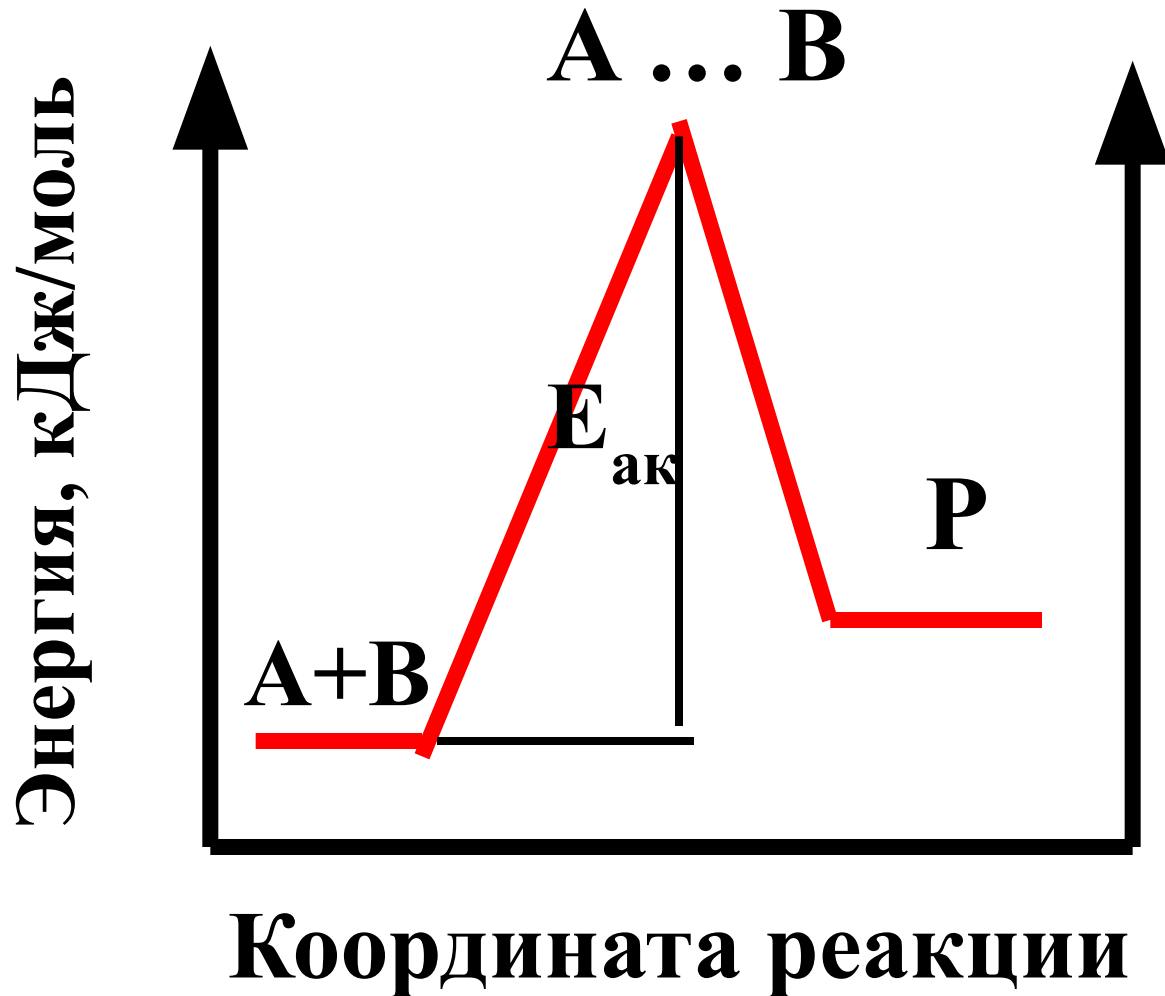


AK

# Энергетическая диаграмма экзотермической реакции



# Энергетическая диаграмма эндотермической реакции





# Энергия активации

$(E_{ак})$  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 !!!**