

## Занятие 13

### Сложные реакции: обратимые, последовательные, сопряженные, параллельные. Фотохимические и цепные реакции.

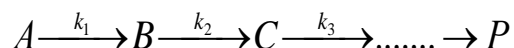
#### Сложные реакции

Если реакция сложная, то для изучения зависимости ее скорости от концентрации реагентов необходимо знать кинетический механизм, т.е. элементарные стадии через которые осуществляется изучаемое превращение.

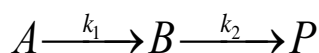
По кинетическому механизму все сложные реакции подразделяются на следующие типы:

- последовательные;
- параллельные;
- обратимые;
- сопряженные;
- фотохимические;
- цепные;
- гетерогенные;

**Последовательными называются сложные реакции, в которых продукт первой стадии вступает в реакцию второй стадии, продукт второй стадии вступает в третью и т. д. пока не образуется продукт реакции.**



Рассмотрим простейшую последовательную реакцию, состоящую из двух мономолекулярных стадий:



Кинетика этой реакции описывается системой из трех дифференциальных уравнений, которые составляются для скорости простых реакций, на основе закона действующих масс:

$$\frac{d(a-x)}{dt} = -k_1(a-x);$$

$$\frac{d(x-y)}{d\tau} = k_1(a-x) - k_2(x-y);$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2(x-y),$$

где  $a$  – концентрация вещества **A** при  $\tau=0$ ;

$(a-x)$  – концентрация вещества **A** к моменту времени  $\tau$ ;

$(x-y)$  – концентрация вещества **B** к моменту времени  $\tau$ ;

$y$  – концентрация вещества **P** к моменту времени.

Если реакция протекает с образованием промежуточных продуктов, концентрации которых вблизи максимума изменяются незначительно, то можно считать, что они стационарны. Из этого следует:

$$\frac{d(x-y)}{d\tau} = 0$$

Интегрирование системы уравнений с учетом принципа стационарных концентраций дает следующее решение:

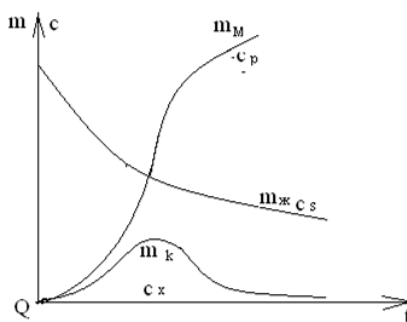
1. При  $k_1 \ll k_2$ ,  $Y = a(1 - e^{-k_1\tau})$ . Реакция первого порядка, скорость определяется первой стадией.

2. При  $k_2 \ll k_1$ ,  $Y = a(1 - e^{-k_2\tau})$ . Реакция также первого порядка, скорость определяется второй стадией.

Кинетические кривые отражают наиболее характерные особенности последовательных реакций (рис. 3).

Рисунок 3

Кинетические кривые для последовательной реакции.



Концентрация исходного вещества (**A**) монотонно убывает.

Концентрация промежуточного вещества (**В**) в начале возрастает, достигает максимума, затем падает.

Концентрация конечного продукта (**Р**) монотонно возрастает со временем.

В точке максимума выполняется соотношение:

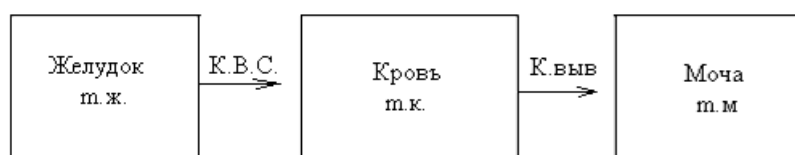
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = (k_2 - k_1) \tau_{\max}$$

Величина  $(x - y)_{\max}$  зависит от  $\frac{k_2}{k_1}$ , но не зависит от абсолютных значений констант. При этом, чем больше  $k_1$  тем больше образуется  $(x - y)_{\max}$  и тем ближе к началу координат лежит максимум.

Обычный путь лекарственного вещества в организме можно рассматривать как последовательность двух процессов: всасывание из желудка в кровь (характеризуется константой всасывания  $K_{в.с.}$ ) и выведение из крови в мочу (характеризуется константой выведения  $K_{выв.}$ ) (рис. 4)

Рисунок 4

Путь лекарственного вещества в организме

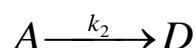
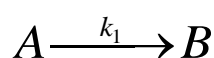


Кинетика изменения массы лекарства в желудке ( $m_{\text{ж}}$ ), крови ( $m_{\text{к}}$ ) моче ( $m_{\text{м}}$ ) описывается уравнениями и кривыми, аналогичными для выше рассмотренной реакции:  $A \rightarrow B \rightarrow P$

**Параллельные реакции.** Реакции называются таковыми, если в каждой из них принимает участие одно и тоже исходное вещество, которое одновременно по различным направлениям превращается в разные продукты.

Возможность таких реакций определяется термодинамической вероятностью ( $\Delta G < 0$ ), но относительные количества продуктов реакции определяются всецело соотношением скоростей, а не соотношением их термодинамической устойчивости. При значительном различии скоростей параллельных реакций главной называют ту, которая имеет большую скорость. При небольшом различии в скоростях реакций главной считают ту, которая приводит к образованию нужных продуктов.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда обе реакции являются реакциями первого порядка:



В этом случае  $-\frac{dC_A}{d\tau} = (k_1 + k_2)C_A$ , где

$C_A$  – текущая концентрация вещества А.

Разделяя переменные и интегрируя получаем:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

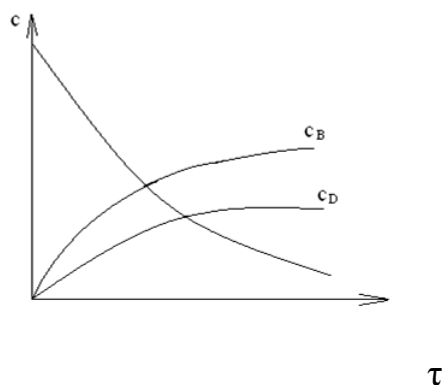
Для определения каждой константы в отдельности учтем, что концентрации веществ, прореагировавших по первой и второй реакциям, пропорциональны константам, соответствующих скоростей

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{k_1}{k_2}$$

Таким образом, определив в какой либо момент времени соотношение продуктов реакций, можно найти отношение констант, а следовательно и каждую константу в отдельности (рис. 5).

Рисунок 5

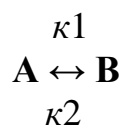
Зависимость изменения концентраций от времени для продуктов параллельных реакций.



**Обратимые (двусторонние) реакции.** Понятие обратимая реакция следует отличать от термодинамического понятия обратимый процесс, который характеризуется бесконечно малым различием скоростей прямого и обратного процессов и, следовательно, бесконечно малой скоростью результирующего процесса.

Двухсторонняя химическая реакция обратима в термодинамическом смысле только в непосредственной близости к состоянию химического равновесия. В состоянии же, далеком от равновесия, когда скорости прямого и обратного процессов существенно различны и суммарная скорость реакции значительно отличается от нуля, она термодинамически не обратима. Поэтому область применения понятия двусторонняя реакция шире, чем термодинамическое понятие обратимая реакция.

Более подробно кинетические особенности обратимой реакции рассмотрим на примере:



Предположим, что в системе присутствует, только вещество **A**. Тогда выражение для скорости реакции через закон действующих масс принимает вид:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -\kappa_1 C_A + \kappa_2 C_B, \quad \text{где } C_B = C_A^0 - C_A$$

После преобразования приходим к следующему выражению:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_2 (C_A^0 - C_A) = -(k_1 + k_2) C_A + k_2 C_A^0$$

В состоянии равновесия:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B^{\text{равн.}}}{C_A^{\text{равн.}}} = \frac{C_A^0 - C_A^{\text{равн.}}}{C_A^{\text{равн.}}}$$

Из этого равенства находим  $C_A^0$ :

$$C_A^0 = \frac{C_A^{\text{равн.}} (k_1 + k_2)}{k_2}$$

Подставим найденное значение  $C_A^0$  в выражение для скорости обратимой реакции:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -(k_1 + k_2) (C_A - C_A^{\text{равн.}})$$

Разделим переменные:

$$-\frac{dC_A}{C_A - C_A^{\text{равн.}}} = (k_1 + k_2) \cdot d\tau$$

После интегрирования получим:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^0 - C_A^{\text{равн.}}}{C_A - C_A^{\text{равн.}}}$$

Кинетические кривые обратимых процессов представлены на рисунках 6 и 7.

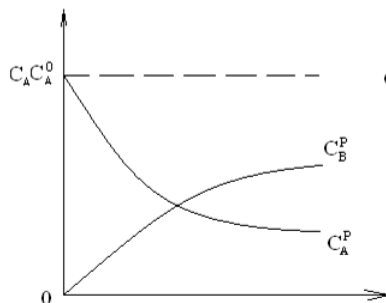


Рисунок 6

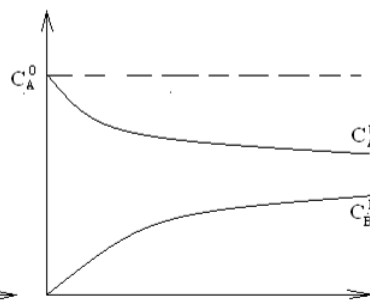


Рисунок 7

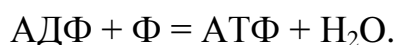
Рис.6. Кинетическая кривая реакции  $A \leftrightarrow B$  с большой константой равновесия.

Рис.7. Кинетическая кривая для обратимой реакции  $A \leftrightarrow B$  с малой константой равновесия.

**Сопряженные реакции.** Так называются две реакции, одна из которых будучи самопроизвольной, вызывает протекание в этой же системе второй химической реакции, неосуществимой в отсутствие первой. Явление, лежащее в основе сопряженных реакций, называется **химической индукцией**. Особенностью сопряженных реакций является то, что обе реакции должны быть сложными, т.к. элементарная реакция не может быть индуцирована другой реакцией, и протекают они через общие активные промежуточные вещества.

Большинство биохимических процессов в организме осуществляется в результате сопряжения с процессом метаболического окисления глюкозы. Поэтому говорят, что глюкоза является источником, обеспечивающим жизнедеятельность организма.

Одним из основных результатов окисления глюкозы в организме является сопряженный с этим процессом синтез аденозинтрифосфата (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) и фосфата (Ф):



Синтезированная АТФ участвует затем в многообразных сопряженных реакциях метаболизма, обеспечивая протекание термодинамических невыгодных процессов.

**Фотохимические реакции.** Это особый класс сложных реакций, идущих под воздействием света. Все фотохимические процессы подчиняются закону Гротгуса:

**Химическое превращение вещества может быть вызвано только тем светом, который этим веществом поглощается.**

Отраженные веществом лучи, а также прошедшие сквозь него, не вызывают никаких химических превращений.

Количественно фотохимический процесс выражается уравнением:

$$m = k \cdot W \cdot \tau$$

где **m** – масса прореагировавшего вещества;

**W** – мощность света;

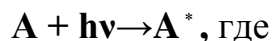
$\tau$  – время;

$k$  – коэффициент пропорциональности, который соответствует массе вещества, приходящейся на единицу поглощенной световой энергии.

Это уравнение справедливо только для первичных фотохимических реакций.

Рассмотрим механизм фотохимической реакции:

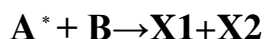
**1-я стадия** – образование фотовозбужденных молекул



$A$  – молекула в исходном состоянии;

$A^*$  – молекула реагента, поглотившая квант света с энергией  $E_0 = h\nu$ .

Возбужденные молекулы распадаются или вступают в реакции с другими реагентами, образуя радикалы или ионы **X1** и **X2**:



Эта реакция называется первичной.

Активные частицы (ионы или радикалы) вступают во вторичные реакции, в которых образуются конечные продукты:



Между количеством лучистой энергии, поглощенной частицами вещества и количеством, фотохимически прореагировавших частиц, существует соотношение, выражающее закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна:

**Число частиц, подвергшихся первичному фотохимическому превращению равно числу поглощенных ими квантов света.**

Для суждения о том, применим ли к данной фотохимической реакции закон эквивалентности Эйнштейна, пользуются понятием о квантовом выходе реакции:

**Квантовым выходом  $\gamma$  называется отношение числа  $N$  частиц, претерпевших химическое превращение, к числу поглощенных квантов:**

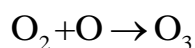
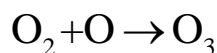
$$\gamma = \frac{N}{Q/h\nu}$$

$Q$  – энергия поглощенного излучения.

Квантовый выход не для всех фотохимических реакций равен единице. Он может быть больше или меньше единицы.

Значение больше единицы объясняется тем, что вслед за собственно фотохимической реакцией происходят вторичные реакции, в результате чего на один поглощенный фотон приходится не одна, а несколько молекул продукта реакции.

Например:  $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$  - первичная реакция.

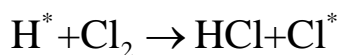
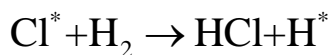
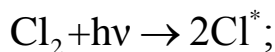


Один квант вызывает превращение трех молекул кислорода.

Причиной значения  $\gamma < 1$  является наличие примесей, которые поглощают фотоны. В некоторых случаях пониженный квантовый выход объясняется обратимостью химической реакции.

К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез, зрительный процесс, образование загара кожи.

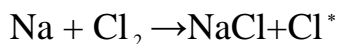
**Цепные реакции.** При образовании хлороводорода квантовый выход очень велик и составляет  $10^5$ , в связи с этим М.Боденштейн предложил **цепной** механизм подобных реакций, при котором фотохимическая реакция только начинает цепь и в дальнейшем не играет никакой роли. Например,



и т.д.

Зарождение цепи реакций происходит не только под влиянием света, но и под действием радиоактивного излучения, введение свободных атомов.

Например, введение паров Na инициирует смесь H<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>



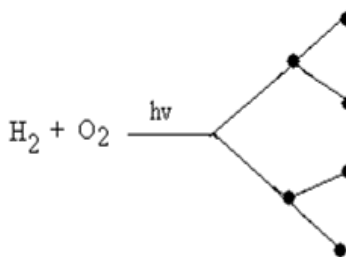
Из сказанного следует, что первая стадия цепных реакций может быть вызвана самыми различными способами.

**Вторая стадия** – рост цепи – может носить простой и разветвленный характер. Взаимодействие H<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> является примером простой цепной реакции.

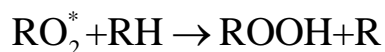
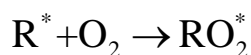
В реакциях с разветвленной цепью на каждый исчезающий активный центр, возникает несколько новых (рис. 8).

Рисунок 8

Разветвленная цепная реакция



Многие реакции, протекающие в организме под действием ферментов, носят цепной характер. Рассмотрим перекисное окисление липидов.



$\text{R}^*$  – органический радикал;

$\text{RH}$  – липид;

$\text{RO}_2^*$  – пероксидный радикал;

$\text{ROOH}$  – органический пероксид.

**Третья стадия** представляет собой процесс гибели активных частиц. Явление обрыва цепи было рассмотрено в опытах Н.Н.Семенова.

**Причины обрыва цепи:**

- добавление инертного газа;
- взаимодействие активных частиц со стенками сосудов;

- образование неустойчивых соединений типа  $\text{HO}_2$ , соответствующего тетраоксидам металлов  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ;

### Отличительные черты цепных реакций.

- большой квантовый выход;
- высокая чувствительность к примесям;
- зависимость скорости от формы и размеров реакционных сосудов.

### Основы количественной теории цепных реакций.

Введем необходимые обозначения:

$n_0$  – число центров, возникающих за одну секунду во всем объеме реакционного сосуда;  $\tau$  – время жизни активного центра;  $\alpha$  – вероятность жизни центра;  $\beta$  – вероятность гибели центра;  $t$  – время, за которое появляется « $n$ » центров; Очевидно, что,  $\alpha + \beta = 1$ .

Скорость увеличения числа  $n$  определяется уравнением:

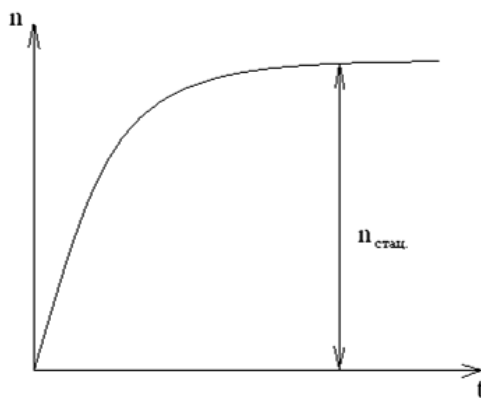
$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n\beta}{\tau}$$

После интегрирования получаем:

$$n = \frac{n_0\tau}{\beta} \left(1 - e^{-\beta t/\tau}\right)$$

Графическая зависимость  $n=f(t)$  представлена на рисунке 9.

Рисунок 9



При  $t \rightarrow \infty$  возникает стационарное состояние, при котором:

$$n_{ст} = n_0 \frac{\tau}{\beta}$$

При стационарном состоянии число возникающих центров равно числу гибнущих центров. При этом скорость процесса определяется соотношением:

$$W_{ст} = \frac{n_{ст}}{\tau} = \frac{n_0}{\beta}$$

где  $1/\beta$  – длина цепи.

В случае разветвленных цепей активный центр, входя в реакцию, воссоздается в виде двух, трех или более новых центров, поэтому необходимо учитывать вероятность разветвления ( $\delta$ ).

Скорость увеличения числа возникающих центров ( $n$ ) с учетом разветвления цепи, определяется соотношением:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n}{\tau}(\beta - \delta)$$

Интегрируя, получаем:

$$n = \frac{n_0 \tau}{\beta - \delta} \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau}(\beta - \delta)} \right]$$

Проанализируем это уравнение для частных случаев.

При  $\beta > \delta$  ( $t \rightarrow \infty$ ) процесс принимает стационарный характер со скоростью:

$$W_{см} = \frac{n_0}{\beta - \delta}$$

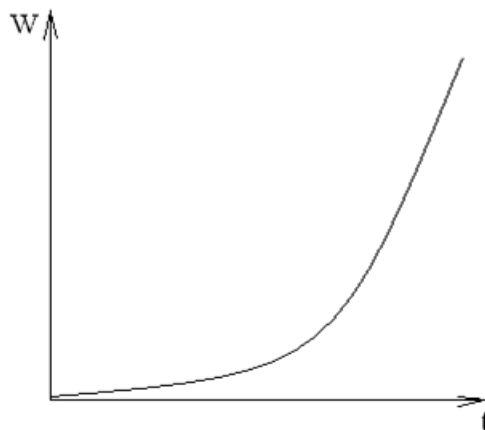
$\frac{1}{\beta - \delta}$  имеет смысл длины цепи.

При  $\delta > \beta$  скорость неограниченно увеличивается со временем; изменим знаки:

$$n = \frac{n_0 \tau}{\delta - \beta} \left[ e^{\frac{t}{\tau}(\delta - \beta)} - 1 \right]$$

Отсюда следует, что при  $t \rightarrow \infty$  число центров  $n \rightarrow \infty$ , т.е. с течением времени оно неограниченно увеличивается по экспоненте и реакция принимает взрывной характер (рис. 10).

Рисунок 10



Из рисунка 10 видно, что в начале процесс не развивается. Это индукционный период. Количество продуктов очень мало. Граница перехода стационарного течения реакции к взрыву определяется  $\delta = \beta$ .

Величина  $\beta$  может быть изменена условиями реакции, например уменьшением давления.