

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Бабков А.В.

*Первый Московский государственный медицинский университет
им. И. М. Сеченова, Москва, Россия*

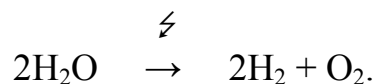
Один из основных вопросов в химии – почему происходят химические реакции? Этот вопрос даже вынесен в заголовок одноименной книги Дж. Кэмпбела [1]. Не менее актуальным является и такой вопрос: почему ожидаемые реакции происходят не всегда? Ответы на эти вопросы зависят от термодинамических и кинетических факторов.

Когда смешивают некоторые реагенты и затем наблюдают за происходящими процессами, то в этом случае говорят о протекании самопроизвольной химической реакции. Здесь не требуется никаких дополнительных условий, кроме самого смешивания и, соответственно, приведения веществ в контакт. Но, как правило, одного контакта кристаллических веществ в смеси недостаточно, чтобы реакция запустилась. В связи с этим твердые вещества сначала, если это возможно, переводят в раствор, а затем проводят реакцию. Так, например, некоторые лекарства в таблетках требуется растворить в воде перед употреблением, при этом наблюдается выделение газа. Это означает, что вещества, смешанные в таблетке, прежде в реакцию не вступали, но, попав в раствор, начали реагировать. В растворе реакция протекает во всем объеме, и все имеющееся количество вещества доступно для превращения. В газообразных смесях также возникает необходимый контакт между веществами.

Самопроизвольные реакции идут или практически до конца, или устанавливается равновесие при одновременном наличии реагентов и продуктов. Если взять всю совокупность самопроизвольных реакций, то все обратные им реакции должны быть несамопроизвольными. Если химическая реакция обратима, то обратная реакция тоже становится самопроизвольной при определенном соотношении концентраций продуктов и реагентов, когда изменение энергии Гиббса для обратной реакции оказывается отрицательным.

В случае практически необратимых реакций, несамопроизвольную реакцию не следует считать невозможной. В принципе, она является таковой, но будет идти принудительно при достаточно эффективной затрате работы.

Например, вода – это устойчивое вещество, образовавшееся при соединении водорода с кислородом. Вода не может разлагаться самопроизвольно, и в частности, никакой катализатор не может вызвать ее разложение. Но при затрате электрической работы в процессе электролиза вода по обратной, не самопроизвольной, реакции разлагается на водород и кислород:



Соответственно, необходимо понять и объяснить, почему именно одна из двух реакций (прямой и обратной) является самопроизвольной, а другая наоборот.

По этому вопросу существует достаточное количество частных правил. Так, например, реакции обмена в растворах самопроизвольно идут в направлении образования осадка, газообразного вещества или слабого электролита. Это правило необходимо для быстрой ориентации среди огромного количества химических реакций.

К любопытным выводам привели термодинамические исследования, проведенные П. Бертелло и Х. Томсеном в позапрошлом веке: большинство самопроизвольных химических реакций при невысоких температурах – экзотермические. Получается, что выделение теплоты каким-то образом делает реакцию самопроизвольной. Очевидный

недостаток принципа Бертло-Томсена состоит в том, что из него есть исключения. Например, большинство кристаллогидратов солей растворяются в воде с поглощением теплоты, то есть эндотермически. Это самопроизвольные эндотермические процессы. Следовательно, есть более глубокая причина самопроизвольного протекания реакций, из которой следствием является принцип Бертло-Томсена.

Причина самопроизвольного протекания реакций кроется не в энергетике (хотя она играет важную роль), а в изменении энтропии. Существование энтропии было открыто в результате анализа работы тепловых машин. Энтропию, являющуюся функцией состояния системы, можно понимать двояко. По аналогии с работой, всегда являющейся произведением факторов интенсивности и экстенсивности, теплоту тоже можно представить как произведение температуры (фактор интенсивности) на энтропию, которая по своей сути является фактором экстенсивности для теплоты:

$$Q = T \cdot \Delta S.$$

Более наглядным является представление об энтропии как о мере неупорядоченности системы, которая, в свою очередь, характеризуется термодинамической вероятностью состояния Ω . Это число микросостояний, которыми реализуется конкретное состояние (макросостояние) системы. Энтропия системы, имеющей число микросостояний Ω , выражается формулой:

$$S = k \ln \Omega,$$

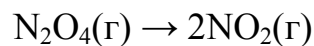
где k – постоянная Больцмана $1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹.

Смысл числа Ω можно пояснить сравнением с состояниями колоды карт. Упорядоченное состояние реализуется ограниченным числом способов (по мастям или по старшинству). Неупорядоченное состояние – это перемешанная колода, в которой карты могут располагаться числом способов порядка $36!$ (или $52!$ в зависимости от числа карт). Поэтому, если рассыпать подобранную (упорядоченную) колоду карт и снова собрать ее в стопку, возникает одна последовательность из огромного числа (аналогичного числу Ω) возможных, называемых *перемешанной* колодой карт.

При различных самопроизвольных процессах в термодинамических системах возникают новые состояния, характеризующиеся увеличением числа микросостояний Ω , и, следовательно, увеличением энтропии:

$$\Delta S = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}.$$

Энтропия системы увеличивается в ходе внутреннего процесса, сопровождающегося повышением температуры при переходе потенциальной энергии реагентов в энергию хаотического движения молекул данной системы. Последующий переход теплоты в окружающую среду – это вторичный процесс, не являющийся причиной протекания реакции. Вторым сильным фактором увеличения энтропии является увеличение количества вещества газов в ходе реакции. Например, при взгляде на реакцию



очевидно увеличение энтропии, так как из каждой молекулы получаются две других.

В изолированных системах, не обменивающихся с окружающей средой ни массой, ни энергией, возможны только такие процессы, в которых энтропия возрастает (необратимый процесс) или остается постоянной (обратимый процесс):

$$\Delta S \geq 0 \quad (1)$$

Предположим, что система включает две области – более холодную с температурой T_1 и более нагретую с температурой T_2 (рис. 1). Идет процесс передачи теплоты от области 2 к области 1. Если перешло небольшое количество теплоты δQ , при котором температуры практически не изменились, то в области 2 энтропия уменьшилась на $\Delta S = \delta Q/T_2$, а в области 1 энтропия увеличилась на $\Delta S = \delta Q/T_1$. Очевидно, что

$$\frac{\delta Q}{T_1} > \frac{\delta Q}{T_2}.$$

Таким образом, в самопроизвольном процессе передачи теплоты энтропия возрастает, чего и следовало ожидать.

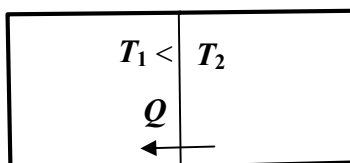


Рис. 1. Переход теплоты в направлении падения температуры

При обучении химии чаще всего оценивается возможность самопроизвольного протекания реакции в изотермическом процессе в закрытой системе. После этого могут быть сделаны дальнейшие оценки смещения равновесия при изменении условий проведения реакции.

Закрытая система обменивается энергией с окружающей средой, в результате чего в самопроизвольном процессе ее энтропия может уменьшаться. В примере на рис. 1 можно было бы выбрать в качестве системы нагретую область 2. При отдаче теплоты в окружающую среду, к которой теперь относится область 1, энтропия системы уменьшалась бы.

Рассмотрим систему, в которой идет процесс – химическая реакция (рис. 2). При этом изменяются энтальпия и энтропия, являющиеся функциями состояния системы.

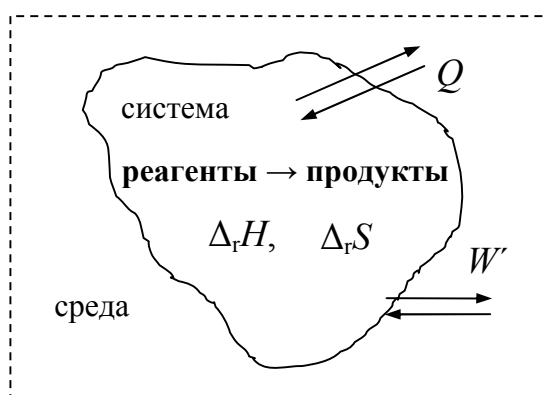


Рис. 2. Закрытая система, в которой идет химическая реакция

Представим теплоту процесса и изменение энтропии:

В системе	В окружающей среде
$Q = \Delta_r H + W'$ по I началу термодинамики	$Q = -\Delta_r H - W'$ (с обратным знаком относительно системы)
$\Delta_r S$	$\Delta S \geq \frac{Q}{T} = -\frac{\Delta_r H}{T} - \frac{W'}{T}$

Система и среда вместе – изолированная система. Для нее по второму началу термодинамики:

$$\Delta S_{\text{изол}} = \Sigma \Delta S \geq 0 \tag{2}$$

Подставляем в неравенство (2) сумму по данным правой и левой колонок таблицы:

$$-\frac{\Delta_r H}{T} - \frac{W'}{T} + \Delta S_r \geq 0$$

Умножаем на температуру:

$$-\Delta_r H - W' + T\Delta S \geq 0$$

Меняем знак на противоположный:

$$\Delta_r H + W' - T\Delta S \leq 0$$

Переносим полезную работу в правую часть неравенства:

$$\Delta_r H - T\Delta_r S \leq -W' \tag{3}$$

Слагаемые в левой части неравенства (3) можно рассматривать в качестве изменения особой функции состояния, называемой энергией Гиббса:

$$G \equiv H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Итак, из условия общего возрастания энтропии в самопроизвольном процессе в изолированной системе, получаем неравенство (4), служащее критерием возможности самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе:

$$\Delta G \leq -W' \tag{4}$$

В необратимом процессе полезная работа не совершается, и, следовательно, энергия Гиббса должна убывать:

$$\Delta G < 0 \quad (5)$$

Только такой процесс может идти самопроизвольно.

В обратимом процессе совершается максимальная полезная работа за счет убыли энергии Гиббса:

$$\Delta G = -W'_{\max} \quad (6)$$

Из полученного выражения (6) следует вывод: энергия Гиббса – это функция состояния системы, изменение которой равно максимальной полезной работе процесса.

Используя табличные данные, вычисляют стандартное изменение энергии Гиббса ΔG° химической реакции, откуда непосредственно следует, протекает ли она самопроизвольно в стандартном состоянии. При этом нельзя забывать, что в понятие стандартного состояния для раствора, кроме внешних параметров, входит и состав раствора: концентрации всех веществ (реагентов и продуктов) в стандартных условиях равны 1 моль/л. Для газовых смесей в стандартном состоянии парциальные давления каждого из газов равны 101,3 кПа. Если по результатам расчета $\Delta G^\circ < 0$, то реакция идет самопроизвольно. В случае небольшого абсолютного значения ΔG° устанавливается состояние химического равновесия при сопоставимых концентрациях исходных веществ и продуктов. При большом абсолютном значении ΔG° реакция оказывается практически необратимой, и идет до полного исчерпания хотя бы одного из реагирующих веществ.

При небольшом положительном значении ΔG° реакция в смеси реагентов (продукты реакции сначала отсутствуют) все же идет в прямом направлении до образования некоторого небольшого количества продуктов. Если же ΔG° велико, то реакция с самого начала (от момента смешивания реагентов) практически не идет.

Протекание несамопроизвольной реакции может происходить без затраты работы в результате смещения равновесия согласно принципу Ле Шателье. В обычных (не биологических) системах особенно действенным может быть изменение температуры. Например, широко

применяется получение оксида кальция (негашеной извести) термическим разложением карбоната кальция:



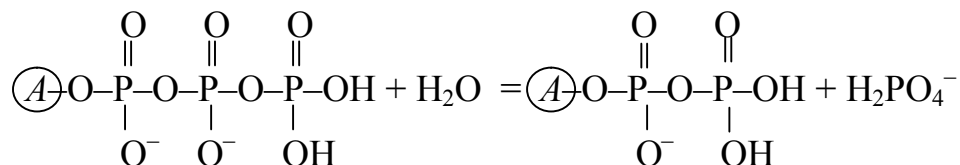
В этой реакции $\Delta H^\circ = 179,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\Delta S^\circ = 160,2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$, откуда получается $\Delta G^\circ = 131,4 \text{ кДж/моль}$ при 298,15 К. Этому значению ΔG° соответствует ничтожная по величине константа равновесия $9,3\cdot 10^{-24}$. Реакция практически не идет, но при нагревании константа равновесия быстро увеличивается. При 1153°C она становится равной 1, или другими словами, равновесное давление CO_2 достигает 101,3 кПа (1 атм.). При оттоке газа в атмосферу карбонат кальция полностью разлагается и при более низкой температуре. Таким образом, реакция, несамопроизвольная при низкой температуре, становится самопроизвольной при высокой температуре.

Способами проведения несамопроизвольных реакций с затратой работы в технике являются электролиз и создание высоких давлений. Электролиз применяется для получения водорода, металлов, галогенов (фтора и хлора). Создание высоких давлений позволяет превратить графит в алмаз, полимеризовать алкены, получить аммиак из азота и водорода.

Смещение равновесия в сторону несамопроизвольной реакции под действием температуры чуждо живым системам, так как температурные границы, в которых проходит жизнедеятельность, очень узки. Но биосинтез жизненно необходимых веществ – белков, полисахаридов, аминокислот – основан на реакциях, требующих затраты работы. Для проведения таких реакций в биологии «изобретен» необычайно элегантный метод сопряженных реакций: богатая энергией молекула передает потенциальную энергию непосредственно реагенту, образуя с ним некоторую промежуточную молекулу (или ион). Активированный таким образом реагент вступает в дальнейшую реакцию, которая без этой энергетической подпитки протекать не могла бы. Благодаря образованию промежуточной частицы, две химические реакции, самопроизвольная и

несамопроизвольная, объединяются в единый сопряженный процесс. На данном сопряжении основана масса реакций биосинтеза [2].

В процессе окисления сахаров и жиров попутно образуются молекулы аденозинтрифосфата (*АТФ*), при гидролизе которого по реакции

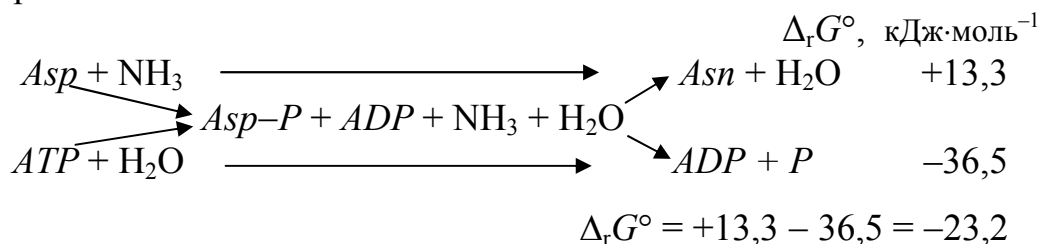


значительно понижается энергия Гиббса, $\Delta G^\circ = -36,5$ кДж/моль.

На самом деле *АТФ* реагирует не с водой, а с одним из реагентов биохимической реакции. Рассмотрим реакцию превращения аспарагиновой кислоты $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{COOH}$, *Asp*, в аспарагин $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)\text{COOH}$, *Asn*:



Очевидно, что эта реакция несамопроизвольная. Однако в присутствии *АТФ* и при участии фермента аспарагиновая кислота фосфорилируется по карбоксилу. В промежуточном продукте *Asp-P*, воспринявшем дополнительную энергию от *АТФ*, фосфат далее замещается на аммиак. Таким образом, получается конечный продукт аспарагин. *АТФ*, отдав фосфат, превращается в *АДП*. Суммарное значение ΔG° оказывается отрицательным, а суммарный процесс самопроизвольным:



Таким образом, направление самопроизвольного протекания реакций определяются законами термодинамики. Под **термодинамическим фактором** подразумевается возможность самопроизвольного протекания реакций, глубина протекания (абсолютная величина $\Delta_r G^\circ$), условия смещения равновесия в

желаемом направлении и способы проведения несамопроизвольных реакций.

Перейдем к кинетическому фактору. Темп (скорость) химических реакций охватывает гигантский диапазон, начиная с реакций, заканчивающихся за миллионные доли секунды ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $k = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и заканчивая столь медленными самопроизвольными реакциями, о которых не всегда можно уверенно сказать, идут они или нет. Для практических целей приходится искать способы как ускорения медленных взаимодействий, так и замедления многих нежелательных реакций. Медленные процессы оказываются фактором стабильности во времени термодинамически неустойчивых систем и потому заслуживают особого внимания [3].

Очень часто люди просто не замечают, не задумываются о том, каким благом является медленность важнейших термодинамически разрешенных (самопроизвольных) реакций. Биосфера Земли поистине богата активными химическими веществами – водой и кислородом. Обилие воды очевидно не только при взгляде на земной шар из космоса или просто на глобус на столе. Видна вода и на суше, и в воздухе туманным днем. Если воды так много, то, наверно, все вещества, способные с ней реагировать, давно уже прореагировали. Ничуть не бывало! И вокруг, и внутри нас есть вещества, способные гидролизаться: белки, жиры, крахмал, целлюлоза в древесине и бумаге. Однако гидролизуются эти вещества крайне медленно, и поэтому образуются и сохраняются длительное время, если только на них не заведутся микроорганизмы со своими ферментами.

Еще более примечательно существование бесчисленных объектов, состоящих из горючих материалов в окружении атмосферного кислорода. К таким материалам относится все, что содержит органические вещества: древесина, пластмассы, бумага, волокна и т. д. Исключениями являются только фторированные и хлорированные углеводороды. Металлические изделия тоже и горят, и окисляются. Все реакции окисления и горения при участии кислорода идут самопроизвольно, но, что особенно важно, сравнительно редко

происходит самопроизвольное возникновение этих реакций – возгорание.

Таким образом, все сложные природные системы – живые организмы – в присутствии кислорода и воды термодинамически неустойчивы, но появились и могут существовать благодаря относительной кинетической инертности слагающих материалов. При учете этого, кинетический фактор начинает восприниматься как не менее значимый, чем термодинамический. Существование термодинамически устойчивой системы понятно. Но существование термодинамически неустойчивой системы, конечно, требует объяснений.

Проявления устойчивости определенных классов органических соединений не ограничиваются их отношением к воде и кислороду. Органические вещества образуют много изомеров – молекул, состоящих из одних и тех же атомов, но соединенных в разном порядке. Понятно, что изомерные между собой молекулы имеют разный запас энергии, и могли бы самопроизвольно превращаться в самый устойчивый изомер. Но этого чаще всего не происходит. Например, пентану C_5H_{12} соответствуют три изомера, из которых самый устойчивый – диметилпропан. В обычных условиях не наблюдается превращение *n*-пентана и метилбутана в диметилпропан. Очевидно, что в существовании многочисленных изомеров органических веществ обнаруживается бездействие самопроизвольных реакций изомеризации.

Условно говоря, между реагентами и продуктами реакций существуют «стены» разной высоты, в зависимости от чего они преодолеваются легко и быстро в одних случаях, и тяжело и медленно в других. Стена представляет собой энергетический барьер, мешающий движению вперед. Реальную стену высотой h требуется перепрыгнуть, и в момент прыжка возрастает потенциальная энергия тела на величину mgh . Если не удастся обеспечить такой прирост потенциальной энергии, то тело падает, не преодолев стену. В разных

физических процессах энергетический барьер принимает разнообразные формы.

Условная стена между реагентами и продуктами реакций – это жесткость молекул, их сопротивление деформациям. При столкновении молекул деформация должна достигнуть такой степени, когда частицам легче перестроиться в продукты реакции, чем вернуться в исходное состояние реагентов. Величина энергетического барьера в химических реакциях называется энергией активации. Если суммарная кинетическая энергия сталкивающихся частиц равна или превышает энергию активации, то в момент столкновения она переходит в потенциальную энергию деформации. В образующемся неустойчивом комплексе химические связи между частицами распределяются по-новому, и точку столкновения покидают новые частицы – продукты реакции (рис. 3). В противном случае, когда кинетическая энергия частиц недостаточна, деформация при столкновении оказывается слабой и сохраняются исходные частицы.

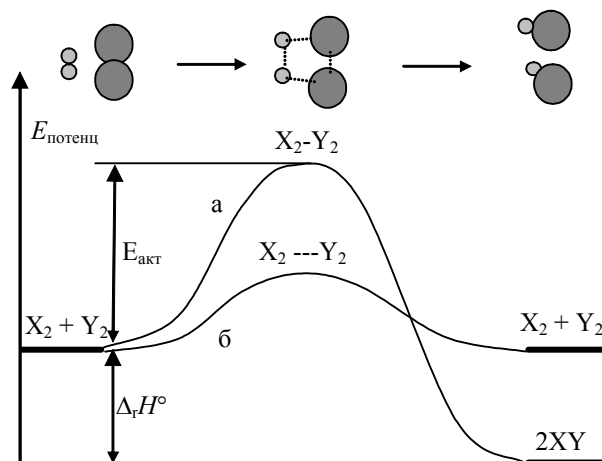


Рис. 3. Превращение молекул X_2 и Y_2 в результате столкновений: а – активное столкновение, б – неактивное столкновение

В медленных химических реакциях энергия активации настолько велика, что лишь ничтожная доля частиц обладает достаточной энергией. Почти все столкновения частиц не приводят к химическому

превращению. Не трудно понять, что для увеличения скорости реакции возможен выбор двух путей.

1) Увеличить долю активных (быстрых) частиц. Это достигается повышением температуры и этим же объясняется быстрое увеличение скоростей реакций при нагревании.

2) Уменьшить энергию активации. Достичь этого позволяют катализаторы – вещества, открывающие для реакции некоторый обходной путь, на котором реакция не встречает таких высоких энергетических барьеров, как на пути без катализатора.

Каталитическое действие могут проявлять металлы, оксиды, кислоты, соли, некоторые белки. Катализ имеет значительные преимущества по сравнению с повышением температуры. Он действует в таких системах, которые не выдерживают повышения температуры. Это, прежде всего, живые организмы. Представить себе биохимические процессы, то есть, по существу, саму жизнь, без биокатализаторов – ферментов – невозможно. Ферменты могут составлять своеобразные конвейеры, проводящие последовательные этапы биохимических превращений. Другое преимущество катализаторов – избирательность действия, то есть способность ускорять лишь какую-то узкую группу химических реакций. Это преимущество играет решающую роль в ферментативных реакциях. Химические реакции в живых системах идут не в «чистых» условиях, которые можно создать в лабораториях, а в сложных сочетаниях веществ, имеющих в живых тканях и клетках. Из всех молекул, которые контактируют с ферментом, он должен реагировать только со своим субстратом.

Скорость химических реакций зависит еще от концентраций реагентов. Однако практически целесообразный диапазон изменения концентраций в растворах относительно не велик. Этот фактор может играть важную роль в реакциях с участием газов, так как применение высоких давлений позволяет увеличивать концентрации газообразных веществ в сотни и даже в тысячи раз.

В промышленных процессах используются все факторы ускорения реакций. В одних случаях сильно повышают температуру, в других находят эффективные катализаторы или повышают давление в газовых смесях. Нередко применения одного из этих факторов недостаточно, и тогда одновременно создают высокую температуру, высокое давление и применяют катализатор. Таковы, например, процессы синтеза аммиака и гидратации этилена.

Необходимость уменьшения скоростей химических реакций появляется при получении и хранении неустойчивых веществ. Для этого используется всем известный способ – понижение температуры. В лабораторных условиях часто применяются охлаждающие жидкости и смеси (вода со льдом и солью, жидкий азот). Массовое применение в быту, науке и промышленности нашли холодильники.

Замедление некоторых реакций возможно также на основе отрицательного катализа под действием «отрицательных» катализаторов (ингибиторов). Катализаторы и ингибиторы сближает лишь кажущееся сходство по их воздействию на одну и ту же характеристику реакций – скорость. Ингибитор не может, подобно катализатору, направить реакцию по другому, в данном случае медленному пути. Ингибиторы действуют в сравнительно ограниченной области радикальных реакций, принимая на себя атаку свободных радикалов и улавливая их. В отличие от катализатора, ингибитор постепенно расходуется и прекращает свое действие. Разновидностью ингибиторов являются антиоксиданты, реагирующие со свободными радикалами кислорода.

Кинетический фактор дает свой вклад и в процессы энергетического сопряжения. Универсальным веществом, отдающим энергию на проведение несамопроизвольных биохимических реакций, является *АТФ* (см. выше). Энергия освобождается при его гидролизе. Однако если бы гидролиз как отдельный процесс проходил быстро, то вся энергия выделилась бы в виде теплоты.

На самом деле, благодаря участию ферментов, более быстро идет сопряженный процесс, в котором потенциальная энергия *АТФ*

передается на осуществление несамопроизвольной реакции, и лишь незначительный избыток энергии переходит в теплоту.

На основе изложенного сформулируем сущность кинетического фактора в химических реакциях:

Под **кинетическим фактором** подразумевается возможность существования систем в термодинамически неустойчивых состояниях, зависимость скоростей реакций от условий проведения и методы изменения скоростей в желаемом направлении.

Действие термодинамического и кинетического факторов в химических процессах особенно тесно и гармонично переплетается в биологии, что и обеспечивает жизнедеятельность и длительное существование живых организмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кемпбел Дж. А.* Почему происходят химические реакции? – М.: Мир, 1967, с. 1-156.
2. *Албертс Б. и др.* Молекулярная биология клетки. – М.: Мир, 1987, т. 1, с. 95-98.
3. *Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З., Михайличенко Н.Н.* Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Издание 10-е. – М.: Юрайт, 2014, с. 392.